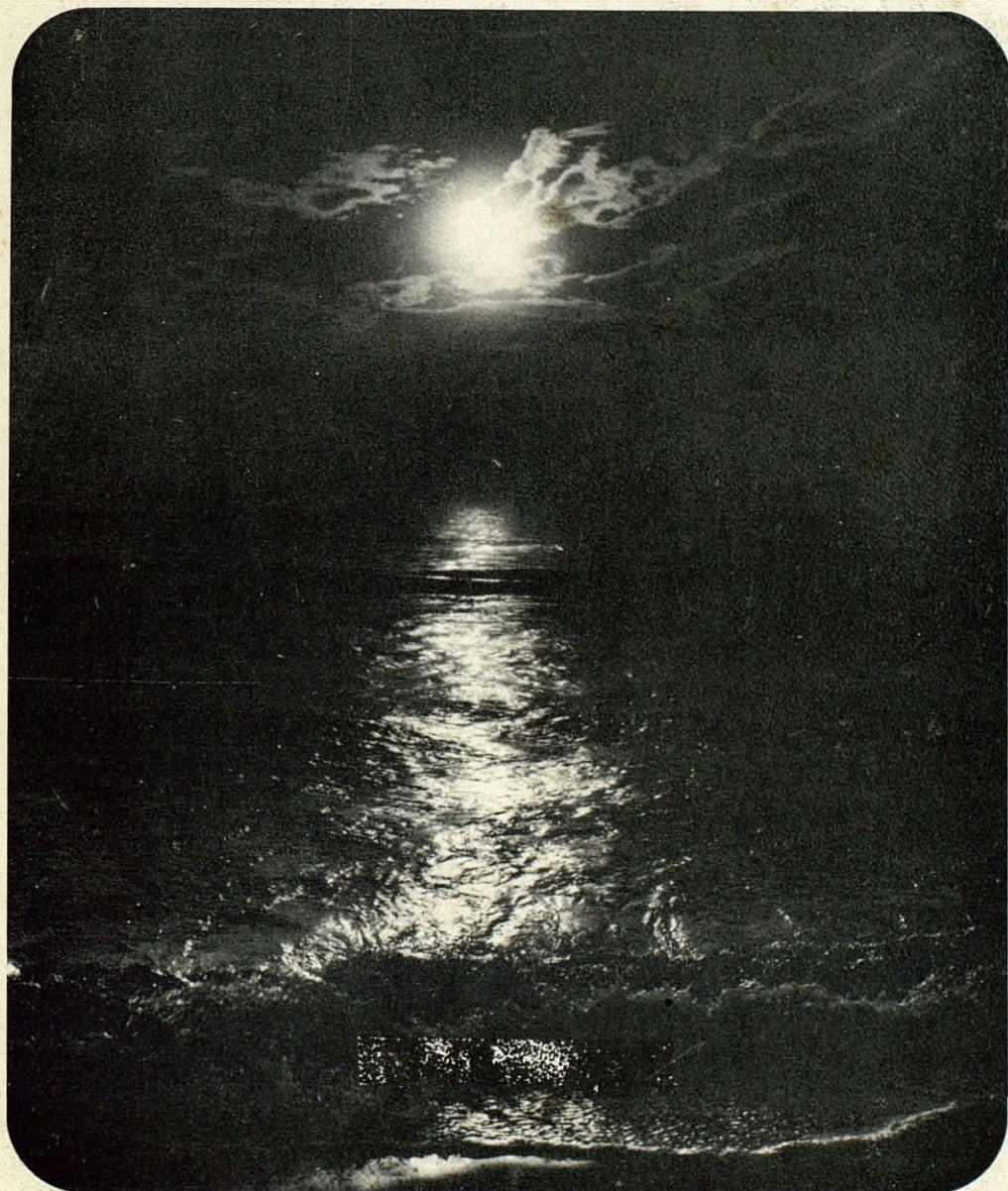


III SEMINARIO DE QUIMICA MARINA

(Cádiz, 28-29 enero, 1986)



SERVICIO DE PUBLICACIONES
UNIVERSIDAD DE CADIZ

1987



551.464
SEM

R. - 1.714 N

III SEMINARIO DE QUIMICA MARINA

(Cádiz, 28-29 enero, 1986)

U.N.E.D. — A.N.Q.U.E.



SERVICIO DE PUBLICACIONES
UNIVERSIDAD DE CADIZ
1987



INDICE

	Páginas
PRESENTACION.....	9
CONFERENCIAS:	
Indicadores moleculares: un nuevo útil para la exploración de los océanos. J. Albaigés y J. Grimalt.....	13
Oceanografía y Sociedad. J. A. Pérez Bustamante de Monasterio	31
TRABAJOS PRESENTADOS AL SEMINARIO:	
Degradación de Tensioactivos aniónicos en agua de mar en presencia de sedimentos marinos. J. M. Quiroga Alonso; D. Sales Márquez	55
→ Concentraciones de metales pesados en aguas, sedimentos y tres especies animales (<i>Crassostrea angulata</i> , <i>Dicentrarchus labrax</i> y <i>Mugil auratus</i>) de los estuarios de los ríos Barbate y Guadalquivir. R. Cordón, F. Cabrera y P. de Arambarri.....	65
Influencia de efluentes terrestres en los nutrientes de la Ría de Vigo. Fiz F. Pérez, C. Mouriño y F. Fraga.....	73
Contribución al estudio de la contaminación de la Ría de Huelva. D. Cortés.....	83
Análisis de la contaminación por hidrocarburos producida por la explosión de dos petroleros en la Bahía de Algeciras. J. L. Marenco Sierra.....	91
Contaminación superficial por hidrocarburos del mar de Alborán. J. D. De Armas.....	101
Condiciones oceanográficas en verano en aguas de las Islas Canarias. J. G. Braun, J. D. de Armas, F. Real, J. E. Escámez, J. E. Villamandos y M. T. G. Santa María.....	109

Utilización de análisis de nutrientes inorgánicos para criterios de control en aguas litorales de las Islas Canarias. M. J. Rueda y O. Linás	117
Determinación de parámetros Físicoquímicos de aguas del Puerto de Cádiz. I. Caro Pina, F. Barbadillo Jover, D. Caburrasi Aires, F. Casas Pajares, J. González Gómez, M. Muñoz Alvarez, J. Roquette Castro, I. Ruiz Alvarez y J. López Ruiz	127
Teledetección de las estructuras de turbidez en el Golfo de Cádiz y el mar de Alborán. Eduardo Bernal Ristori, Eric Guillemot, Yves-François Thomas	137
Estudio granulométrico o geoquímico de los sedimentos recientes no consolidados de la plataforma continental próxima a Cádiz. J. M. Gutiérrez Mas, P. Villanueva Guimerans	149
Estudio preliminar de las propiedades de los sedimentos costeros marinos del sector noroccidental del mar de Alborán. J. Cano, D. Cortés	171
Enriquecimiento potásico de zeolitas. J. L. López Ruiz y M. Muñoz Alvarez	177
* Balance de oxígeno en un ecosistema litoral. J. Forja, M. Arjonilla, A. Gómez-Parra y D. Escolar	183
Comparación de diferentes métodos de extracción de metales pesados en sedimentos marinos. M. Arjonilla, M. D. Frutos, J. Forja y A. Gómez-Parra	199
Estudio zonas de lípidos en la Albacora (<i>Thunnus alalunga</i>). I. Índice de calidad y ácidos grasos totales. J. M. Gallardo y S. P. Aubourg	213
Estudio zonal de lípidos en la Albacora (<i>Thunnus alalunga</i>). II. Fracción insaponificable. S. P. Aubourg y J. M. Gallardo	219
Fosfatasas en el estómago y bazo de la dorada, <i>Sparus aurata</i> , L. J. Blasco Moreno, M. ^a C. Sarasquete Reiriz, R. Establier Torregrosa y M. Gutiérrez Rodríguez	225
Pigmentos y fotosintetizadores en sistemas costeros: análisis cualitativo y cuantitativo de las variaciones a corto período. B. Bautista, V. Rodríguez, J. Rodríguez y F. Jiménez	233
Composición mineral y en sus principales constituyentes de algunas algas de las costas Baleares. M. A. Colom Altés	241

Procesos de quimiluminiscencia en aguas marinas (I). Estudio de los peces Angler, <i>Argilopelacus</i> y <i>Trinitaria</i> de mar. Mimetización de sus estructuras químicas y propiedades. F. Paredes Salido y M. ^a T. ^a Fernández del Barrio.....	253
Procesos de quimiluminiscencia en aguas marinas (II). Cinéticas de descomposición bioluminiscentes. Procesos que comportan participación del oxígeno singlete. F. Paredes Salido y M. ^a T. ^a Fernández del Barrio.....	259
Procesos de quimiluminiscencia en aguas marinas (III). Estudio del pez <i>Latia Neritoides</i> y del molusco <i>Cipridina Hilgendorfil</i> . Síntesis de las estructuras dioxetánicas y estudio de la bioquimiluminiscencia producida. F. Paredes Salido y M. ^a T. ^a Fernández del Barrio	265

CORPORACIONES DEL III SEMINARIO

COMITE PRINCIPAL

Ilmo. Sr. Decano de la Facultad de Ciencias Químicas de Cádiz.
Ilmo. Sr. Director del Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía.
Excmo. Sr. C.A. Director del Instituto Hidrográfico de la Marina, de Cádiz.
Ilma. Sra. Directora del Centro de la UNED en Cádiz.
Ilmo. Sr. Presidente de la Agrupación Territorial de Andalucía, de ANQUE.
Ilmo. Sr. Jefe de la Zona de PEMARES, de Cádiz.

COMITE ORGANIZADOR

Dr. Diego Sales Márquez.
Dr. Abelardo Gómez Parra.
Dr. José López Ruiz.

COMITE CIENTIFICO

Dr. Guillermo Martínez Massenet.
Dr. Daniel Escolar Méndez.
Dr. José López Ruiz.

COORDINADOR: *Dr. José López Ruiz*

ENTIDADES PATROCINADORAS

Dirección General de Universidades de la Junta de Andalucía.
Vicerrectorado de Extensión Universitaria de la Universidad de Cádiz.
Centro de la UNED en Cádiz.
Agrupación Territorial de Andalucía de ANQUE.
Caja de Ahorros de Cádiz.
Osborne y Cía.
Salina-piscifactoría Esperanza Siglo XIX.

PRESENTACION

La realización de este III Seminario se ha presentado como una necesidad de continuidad al que celebramos hace dos años —enero 1984—. Creo que a partir de aquél y después de los tanteos incipientes del primero, en enero de 1983, estos Seminarios presentan un asentamiento sólido y demandan continuidad en el futuro.

Aunque me cabe a mi el honor de coordinar su realización, ésta no hubiera sido posible de no contar con las excelentes colaboraciones que ha obtenido el Comité Organizador desde todos los ángulos y puntos de vista. En la Facultad de Ciencias —en sus Departamentos y en el Decanato— no hemos encontrado más que apoyo y ayuda, así como en el Rectorado de nuestra Universidad de Cádiz —Extensión Universitaria e Investigación—, en el Instituto de Ciencias Marinas, en la ANQUE —desde su Agrupación Territorial de Sevilla— y en este Centro de la UNED, que acostumbrado está a servir de unión de cosas, ideas y personas que geográficamente se encuentran distantes y dispersas. Nos hemos sentido ilusionados y confortados por el apoyo, y la ilusión y la ayuda han conseguido que podamos hoy reunirnos aquí para hablar de un ideal común: la oceanografía química.

Hemos también de dar las gracias a los patrocinadores del Seminario: El Centro de la UNED, el vicerrectorado de Extensión Universitaria de la Universidad de Cádiz, la Dirección General de Universidades de la Junta de Andalucía, la Caja de Ahorros de Cádiz, la Agrupación Territorial de la ANQUE de Andalucía, las Bodegas Osborne de Puerto de Santa María y la Salina Esperanza Siglo XIX.

Y parece sobradamente justificado que esta reunión nacional tenga lugar en Cádiz, marino por excelencia, en donde se encuentra la mayor concentración por habitante que hay en España de Centros que de una u otra forma, estudian temas de investigación de química marina. Basta recordar a la Facultad de Ciencias, al Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía, al Instituto Hidrográfico de la Marina, a PEMARES y al Centro UNED.

Quisiera ser capaz de tener palabras adecuadas para resaltar la importancia de estos Seminarios y la significación de los mismos. No quiero entrar en definiciones, ni en particularizaciones pero es significativo el hecho de que hoy, entre otras manifestaciones culturales aparezcan muestras de carácter científico-técnico, ya que sirven de testimonio presencial del interés que en este mundo moderno

hemos de tener por la cultura científica, esto es, por la cultura de la Naturaleza. Dios hizo el cielo y también la tierra y los primeros pasos de la humanidad fueron orientados por la mirada al cielo. La tierra era desentrañable y misteriosa. No podía conocerse el por qué de las cosas naturales y el hombre sólo podía recrearse en su pensamiento y en la confección de ideas y de raciocinios que, aunque llenos de dudas, eran más firmes que la justificación de los fenómenos naturales que le rodeaban: el fluir de la noche y el día, la concepción y crecimiento de las especies vivientes, la diferencia entre el mar y la tierra, la producción del fuego, etc. Ante tantas dificultades de explicación racional, el hombre se refugió en su propio pensamiento y dejó a Dios el resto. Así nació y creció la cultura humanística, olvidándose en gran parte de que Dios creó al cielo y también a la tierra, y que ambas cosas participan de la espiritualidad y de la riqueza conceptual que forman a Dios. Y no es que hayamos avanzado mucho en el conocimiento y descripción de los fenómenos naturales pero hay que reconocer que las ciencias experimentales han aportado amplias explicaciones de algunos fenómenos y aunque es posible que nunca se pueda llegar a dar respuesta a la totalidad de ellos, porque sería llegar a la esencia de la divinidad, sí se dispone, aunque a pequeña escala, de modelos que con rigor y lógica científica, encuentran o buscan respuestas aceptables. Así, por eso, el hombre busca ahora, noblemente, más a la tierra, mira con más emoción y atención a la tierra y encuentra complacencia en su alma al acercarse y conocer los mecanismos de la Naturaleza. Todo sin olvidar al cielo pero pensando firmemente que la tierra también es obra del Todopoderoso. Aparece con estas bases la cultura científica, tan armoniosa, tan noble y tan estética, como puede ser la humanística y, por supuesto, tan digna de respeto intelectual. El que algunas realizaciones de esta cultura hayan de ser criticadas, por precipitación en su desarrollo o por desorientación, no invalidan su nobleza. También pueden censurarse muchas de las posturas de la cultura humanística.

Pero es que, además, el amor por la cultura científica tiene una justificación social y humana de gran rango y esperanza. Gracias a ella ha nacido la tecnología y la técnica que nos permite perfeccionar nuestra humanidad y nuestra civilización. Nadie o muy pocos quisieran volver al pasado primitivo sino que todos nos aferramos a las ventajas que, incluso para nuestra propia cultura humanística, nos proporcionan los avances científicos.

En Cádiz —Sede de estos Seminarios— también debemos mirar al cielo y a la tierra conjuntamente pero ocurre que en Cádiz la tierra-materia, es mayoritariamente el mar. Que miremos al cielo está muy bien pero que miremos al mar únicamente como espejo o reflejo del cielo, es limitar nuestras posibilidades y mutilar un espectro generoso, bello y útil que tenemos a nuestro alcance. No podemos querer al mar sólo para cantarlo literaria o lúdicamente y para navegar, lo cual es parte necesaria y querida pero no es el todo. El mar es nuestra Naturaleza y a nuestra Naturaleza hemos de cuidarla, amarla y utilizarla. Y generalizando para salir de nuestro entorno gaditano, y al mismo tiempo concretando para ser operativo y breve, es evidente que debemos usar nuestro pensamiento racionalista para intelectual y científicamente ocuparnos del mar. Y la ocupación genera como premisa una primera pregunta: ¿qué es el mar? Sí, lle-

guemos a lo dentro que podamos: ¿qué es el mar? Se trata de una materia, que no podemos definir con sensaciones estéticas, comerciales o sociales. Para definir a lo que es materia tenemos que recurrir a la ciencia. En este caso a la ciencia química porque, aunque se escandalicen los poetas oficiales y se asombren nuestros pescadores capturadores de materia viva, el mar es estricta y rigurosamente, una disolución de sustancias químicas, esto es, una mezcla de agua y de sales. Que si son más importantes las sales o es más importante el agua, es una cuestión a discutir aunque la discusión me parece irrelevante desde nuestro enfoque de hoy. Ambas materias forman, casi simbióticamente, una sustancia única, generosamente repartida por nuestro Planeta, que se llama el mar. Y aquí en Cádiz nos asombramos menos de esta rigurosa verdad puesto que en San Fernando, en Chiclana, en Puerto Real y en El Puerto, estamos muy acostumbrados a presenciar el ofrecimiento del fruto salino del mar.

Está claro que tenemos que mirar al mar, usar el mar y conocer el mar. Y este conocimiento, en nuestra civilización, tiene que estar presidido por un estudio científico de los océanos. El interés nos lleva inevitablemente a considerar que el mar es una disolución química y únicamente el estudio químico intenso e imaginativo, nos acercará a la verdad sobre el mar. Toda la ciencia y toda la técnica aplicada al mar, tiene que contar con la química. La oceanografía en sus diversas facetas, geológicas, mineras, biológicas o físicas, tiene como sustrato a la química del mar, por mucho que curiosa y erróneamente, posiblemente por equivocaciones históricas de enfoque, se haya venido considerando a la química como ciencia auxiliar de otras investigaciones.

Parece fundamental para el futuro, que debemos estar constantemente mirando creativamente a nuestro entorno marino. Cada uno a su manera pero ahora, acuciantemente, en este momento histórico en el que algunas de las tecnologías tradicionales están a punto de quedar obsoletas y se exige la puesta en marcha de nuevas fronteras imaginativas, el mar debe considerarse como algo más —siendo ya mucho— que agua entrañable que sostiene barcos y produce peces. Hay que mirar más hondo y aunar esfuerzos modernos —la investigación— para que la tecnología responda a la modificación que nos es precisa. Cada uno debe mirar al mar a su manera, con una esperanza tecnológica de redención social e intelectual, para acercarlo como posibilidad química y como fuente generosa de recursos.

Con estos Seminarios pretendemos dicho acercamiento, estructurando un cauce de estudio y una manifestación que genere interés y recursos. También, para que los que se ocupan de la oceanografía química tengan lugar y ocasión de reunión, de síntesis y de conocimiento. Los resultados están siendo alentadores y nos cabe la esperanza bien fundada de que dichos Seminarios constituyen una exigencia de futuro.

José López Ruiz
Cádiz, enero 1986

CONFERENCIAS

INDICADORES MOLECULARES: UN NUEVO UTIL PARA LA EXPLORACION DE LOS OCEANOS.

J. Albaigés, J. Grimalt

Departamento de Química Ambiental. CID-CSIC

Jordi Girona, 18-26. 08034-Barcelona.

INTRODUCCION

La Química Marina tiene por objeto caracterizar las sustancias orgánicas e inorgánicas, presentes en el medio marino así como estudiar las interacciones existentes entre ellas y los procesos que las afectan. No es aventurado afirmar que, precisamente en el medio marino y en estos componentes se encuentran las claves de nuestro pasado, de nuestro presente y quizás de nuestro futuro (1).

El reconocimiento de que el mar es algo más que un recipiente de agua que cubre las 3/4 partes de nuestro planeta es casi tan antiguo como nuestra civilización. Ya Tales de Mileto en los orígenes del empirismo científico postulaba que el agua era la fuente de todas las cosas. «Y del agua nació la vida» puede leerse en el Corán (cap. 21 vers. 30). Desde ópticas bien distintas ha existido pues el convencimiento del papel que el mar ha desempeñado en el asentamiento de la vida sobre la Tierra. Una primera constatación: en nuestro vecino y seco satélite, la Luna, la temperatura oscila entre $+134^{\circ}\text{C}$, durante el día, y -153°C , durante la noche. En nuestro planeta y gracias a la capacidad moderadora del mar esta oscilación difícilmente alcanza los 25°C .

Un segundo hecho: el mar constituye la mayor reserva de carbono de nuestro planeta, la mayor parte en forma oxidada, es decir en forma de carbonatos ($39.000 \times 10^{15}\text{ g C}$), pero también en forma reducida u orgánica ($1.100 \times 10^{15}\text{ g C}$). A título comparativo el carbono orgánico terrestre alcanza sólo los $560 \times 10^{15}\text{ g C}$ (1).

EL CICLO DEL CARBONO Y LOS INDICADORES MOLECULARES.

La principal fuente de carbono orgánico en el mar, aunque no la única, es la procedente de la productividad primaria o del fitoplancton, es decir, la que

se genera por la actividad fotosintética y que se evalúa en 43×10^{15} g C al año. Esta actividad, controlada por la disponibilidad de luz y nutrientes, es suficientemente importante (la productividad terrestre se estima en 57×10^{15} g de C al año) como para actuar de elemento regulador del ciclo global del carbono y, en consecuencia, del CO_2 atmosférico, del que tanto se ha hablado en relación con el efecto invernadero (2). Por otra parte, hoy parece existir evidencia suficiente de que el origen de nuestra atmósfera oxigenada, que ha permitido el desarrollo de la vida y su evolución tal como hoy la conocemos, se encuentra en la productividad primaria acuática.

Sin embargo, el ciclo del carbono en el mar presenta unas características particulares. La naturaleza de la materia orgánica cambia a lo largo de la columna de agua. Generalmente, el fitoplancton representa la mayor parte de la biomasa autóctona de las capas superiores (eufóticas) mientras que los organismos heterótrofos constituyen los principales pobladores de las capas profundas (afóticos). Unos y otros se encuentran estrechamente relacionados, siendo los principales miembros del ciclo oceánico del carbono.

Aunque es difícil calcular el flujo de materia orgánica que abandona la zona eufótica, los trabajos realizados con trampas de sedimentos proporcionan estimaciones de unos 4 a 10 g de C/m² año, con lo que, suponiendo una productividad media de 100 g de C/m² año, se obtiene una eficacia de reciclado de 90-96% (2). Con posterioridad, este carbono orgánico que llega al sedimento será degradado por los organismos heterótrofos del fondo; organismos que se hallan adaptados a las condiciones de presión y temperatura del medio.

La importancia final del reciclado y la formación de un depósito de carbono orgánico refractario a la degradación depende, sin embargo, de una gran variedad de parámetros físico-químicos, especialmente relacionados con las condiciones óxicas-anóxicas del medio. En ambientes oxigenados como en la mayoría de las aguas costeras, el flujo descendente desde la zona eufótica hacia las aguas profundas es tan solo del 2% del carbono orgánico original. Sin embargo, en cuencas anóxicas dicho flujo puede llegar a representar hasta un 20% de la materia orgánica generada en la zona eufótica (3).

De hecho, el metabolismo biológico y la sedimentación parecen ser los procesos cruciales, determinantes del destino final de la materia orgánica en el mar. Estas salidas de carbono orgánico del ciclo bioquímico dan como resultado la formación de una reserva del mismo en la columna de agua y en el sedimento, que encierra información valiosa sobre la actividad biológica autóctona y los aportes provenientes de fuentes externas, así como sobre las características del medio deposicional.

Esta información se expresa fundamentalmente a nivel molecular, mediante los llamados *indicadores moleculares*. Se entiende por tales, aquellas moléculas heredadas de los organismos o aportes originales y que han sido preservadas intactas o sólo con cambios estructurales mínimos a lo largo del tiempo, permitiendo de esta forma reconocer sus precursores y/o los procesos de transformación (4). La fracción lipídica es particularmente rica en tales moléculas por abundar en las partes más resistentes de los organismos, tales como membranas, cutículas, esporas, etc. y por su escasa solubilidad en agua (5). Por ello nuestra

atención se centrará en esta fracción, con aplicaciones en dos áreas de interés: el reconocimiento de ambientes deposicionales oceánicos y de cambios climáticos.

RECONOCIMIENTO DE AMBIENTES DEPOSICIONALES.

La caracterización de ambientes deposicionales mediante indicadores moleculares constituye ya una de las aplicaciones clásicas de la Geoquímica Orgánica marina. En las figuras 1 y 2 se presentan algunos ejemplos de distribuciones de n -alcanos en sedimentos marinos recientes y antiguos, con el fin de ilustrar el poder de diagnóstico de estos marcadores moleculares.

Distribuciones con predominio de n -alcanos de número impar de átomos de carbono en los intervalos $C_{15} - C_{17}$ y $C_{25} - C_{29}$ (Fig. 1A) indican, respectivamente, aportes de tipo algal y de plantas superiores. Distribuciones de este tipo son representativas de ambientes deposicionales marinos con influencia continental. El perfil de la figura 1A corresponde a un sedimento de la plataforma mediterránea (6). En determinadas regiones marinas los aportes continentales son los predominantes, pudiéndose considerar como auténticos sumideros de materia orgánica de origen continental. Tal es el caso del Mar Negro, cuyos sedimentos presentan un perfil de n -alcanos como el indicado en la figura 1B (7).

La existencia de una intensa actividad heterotrófica en las columna de agua tiene también su reflejo en la composición lipídica sedimentaria. Ambientes propicios para ello son aguas cálidas, que reciben aportes orgánicos (fuentes de carbono) biogénicos o antropogénicos. En las figuras 1C y D, se muestran dos ejemplos característicos. Distribuciones con predominio de n -alcanos con número par de átomos de carbono en torno al C_{18} (Fig. 1C) no son muy corrientes, pero han sido encontradas en el Golfo Pérsico, en el estuario del Shatt-al-Arab (Irak) y, según hemos puesto recientemente en evidencia, reflejan aportes bacterianos directos (8). Por otra parte, distribuciones sin predominio alguno, tal como la que se indica en la figura 1D, son el resultado del retrabajamiento bacteriano de alcanos de tipo petrogénico, por lo que frecuentemente aparecen en zonas que están sometidas a contaminación crónica por hidrocarburos. El ejemplo corresponde a una muestra recogida en el Golfo de México.

Estas distribuciones permiten reconocer cambios deposicionales cuando se determinan en secuencias sedimentarias. Así, las figuras 2A y B presentan, respectivamente, la evolución de la cuenca pre-Atlántica entre el Cretácico inferior (hace 100 millones de años) y superior (hace 60 millones de años), así como los perfiles de n -alcanos en los niveles correspondientes a estas épocas de un testigo recogido en el Deep Sea Drilling Project, frente a la costa atlántica marroquí (9).

De la observación de dichos perfiles pueden sacarse algunas conclusiones con respecto a la reconstrucción paleoambiental. Durante el Cretácico inferior, el origen de la materia orgánica es predominantemente terrígeno. Esta materia orgánica sería aportada mediante procesos de escorrentía superficial del continente y depositada en zonas marinas epicontinentales estancadas y poco pro-

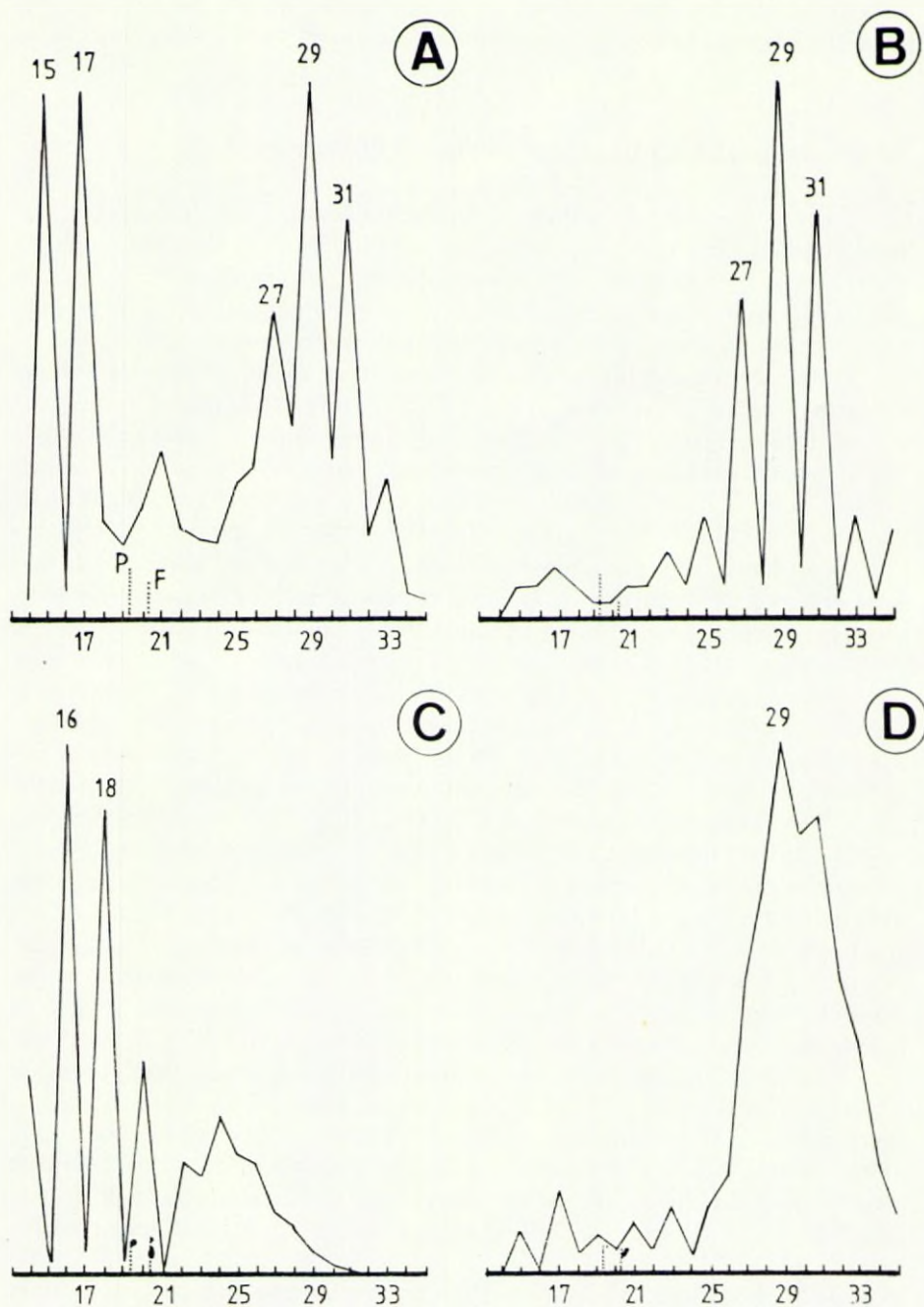


FIG. 1. — Distribución de n -alcanos en sedimentos de la plataforma continental mediterránea (A), Mar Negro (B), Golfo Pérsico (C) y Golfo de México (D). En abscisas se indica el n° de átomos de carbono.

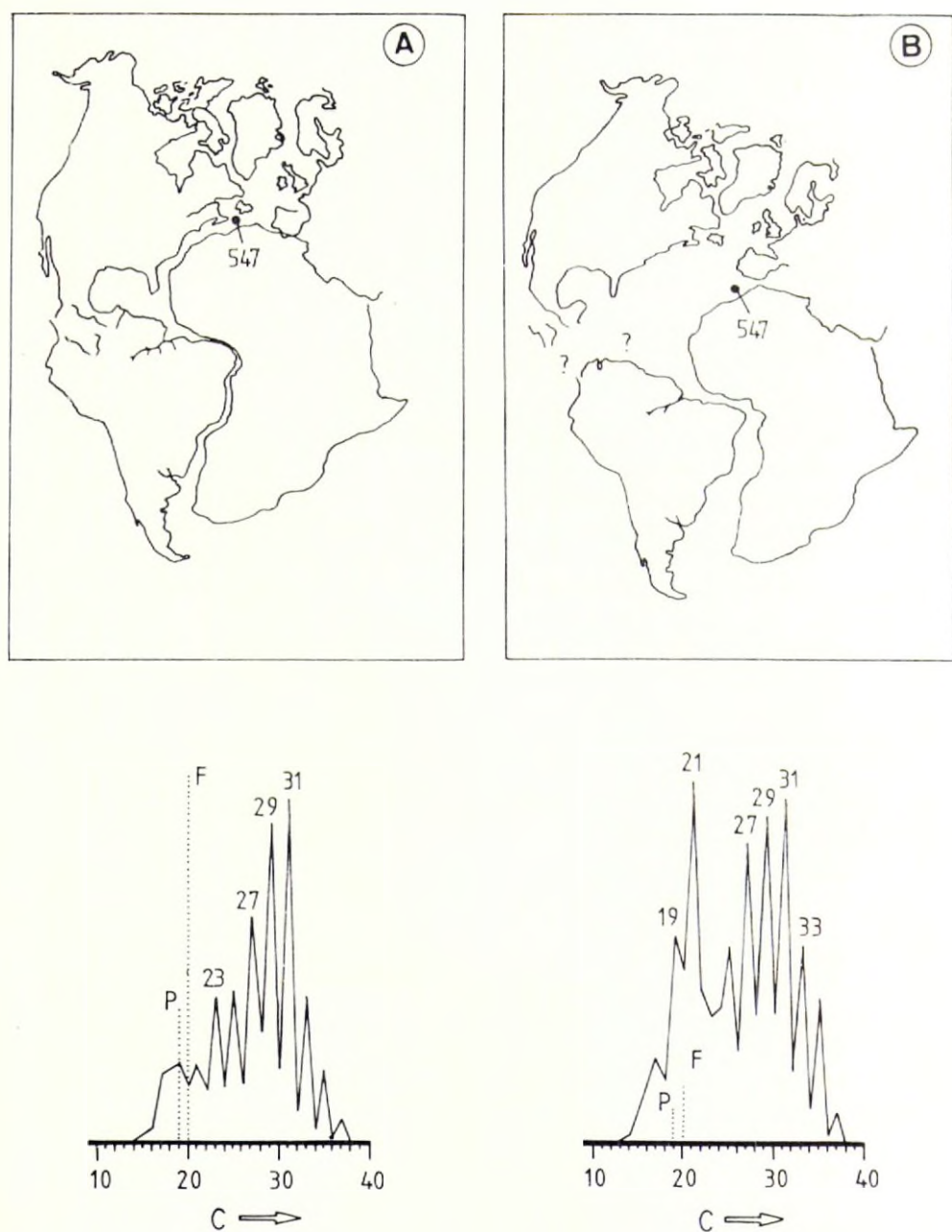


FIG. 2. — Situación de la cuenca pre-atlántica en el Cretácico inferior (A) y superior (B) y distribución de n -alcanos en sedimentos correspondientes a ambos períodos en el testigo 547 del DSDP.

fundas. Este estancamiento originaría un ambiente anóxico, favorable para la preservación de la materia orgánica, como lo demuestra el acusado predominio del fitano (I), un hidrocarburo isoprenoide producto de la diagénesis reductora del fitol, componente de la clorofila de las plantas verdes.

Sin embargo, la apertura de la cuenca atlántica durante el Cretácico superior da lugar a una mayor oxigenación del medio, al conectarse las aguas tropicales con los mares polares, favoreciendo un incremento de la productividad primaria y, por tanto, una mayor sedimentación de materia orgánica autóctona (n -alcanos C_{15} - C_{17}), con la aparición de productos de diagénesis oxidativa del fitol (pristano, II).

El concepto de indicador molecular se extiende a otras familias de compuestos, con la particularidad de que un aumento de su complejidad estructural implica un mayor poder de diagnóstico o una mayor especificidad de la información.

Para ceñirnos a la fracción de hidrocarburos alcánicos a la que nos hemos venido refiriendo más arriba hay que indicar que, junto con los n -alcanos, aparecen multitud de otros compuestos ramificados o alicíclicos, incluso con algunas insaturaciones, si el grado de anoxia de la cuenca facilita su preservación.

En la figura 3 se presenta el perfil cromatográfico de la fracción de iso + cicloalcanos de un sedimento de la fosa del Japón (10), donde se ilustra claramente el concepto de marcador molecular por lo que se refiere a indicadores biogénicos específicos. En ella se identifican componentes algales y de plantas superiores, además de componentes bacterianos, algunos de ambientes extremos como los metanógenos, que caracterizan el medio de deposición.

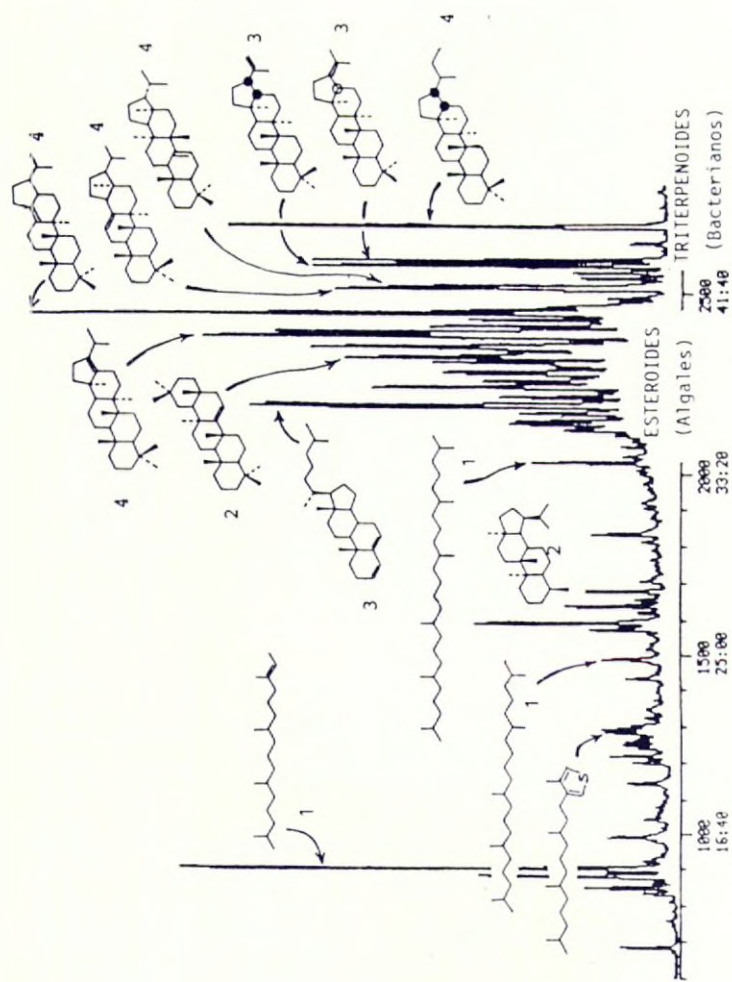
Como puede verse, la zona de mayor complejidad está integrada por una gran variedad de componentes esteroidales y triterpenoides, algunos de ellos claramente relacionados con sus precursores funcionalizados, caso de los derivados esterénicos y los esteroides.

Los conocimientos en este campo han progresado considerablemente en los últimos seis o siete años, como consecuencia, por una parte de la aplicación de las modernas técnicas de análisis instrumental orgánico y, por otra, del estudio de ambientes bien caracterizados desde el punto de vista ecológico, que ha permitido obtener buenos inventarios de componentes o marcadores biológicos. En la Tabla 1 se resumen estas familias de compuestos, con indicación de sus fuentes específicas.

Ejemplos de utilización de familias diversas de indicadores moleculares para la caracterización de cuencas marinas se encuentran ya en la bibliografía (11).

CAMBIOS CLIMATICOS.

La determinación de paleoclimas y en concreto de la variación de temperatura en las aguas de los océanos durante épocas geológicas anteriores constituye un tema de máximo interés en oceanografía y geología marina, y a cuyo esclarecimiento ha contribuido muy recientemente la Geoquímica Orgánica Marina.



1. BACTERIAS METANOGENAS 2. PLANTAS SUPERIORES 3. ALGAS 4. BACTERIAS

FIG. 3. — Cromatograma de la fracción iso-cicloalcanos de un sedimento de la fosa de Japón (Pleistoceno, 1 millón de años), con identificación de los componentes más significativos.

TABLA 1

Indicadores moleculares de aportes orgánicos en cuencas sedimentarias.

Compuestos			
Esteroidales	Algal/marino	Bacteriano	Terrestre
Esteroles (IIIa)	+++	?	+
4-metil (IIIb)	++	++?	—
Esteronas (IV)	+	+?	+
Compuestos triterpenoides			
Hopanoídes (V)	+	+++	—
Ferrenos (VI)	—	+++	++?
Oleanoídes (VII)	—	—	++

El hecho de que las condiciones climáticas globales de la Tierra han cambiado con su historia geológica es algo ampliamente conocido. Entre los fenómenos cercanos más espectaculares cabe señalar los períodos de glaciación-interglaciación del Cenozoico, con episodios como el de la congelación de la Antártida en el Oligoceno (hace 25 millones de años) y, más recientemente, la acumulación de hielo en el Polo Norte durante el Plioceno inferior (hace 2 millones de años). De hecho toda la historia de la humanidad ha transcurrido dentro de una etapa de mejora climática temporal conocida con el nombre de período interglacial Flandriano, que constituye una excepción dentro del Pleistoceno o Cuaternario, el cual muestra una tendencia general hacia la glaciación. Otros fenómenos a gran escala ocurridos en épocas más remotas, como el ya referido cambio de la composición química de la atmósfera producido por la actividad de los organismos autótrofos durante el Precámbrico (hace 2.000 millones de años), con el consiguiente aumento de la concentración de oxígeno y formación de una capa de ozono en la estratosfera, es evidente que también alteraron el clima de la Tierra de forma considerable.

El estudio de estos cambios climáticos se ha basado clásicamente en la micropaleontología, mediante la asunción de que ciertos organismos encontrados en el registro sedimentario han mantenido su provincialismo a lo largo del tiempo. Es decir que, por ejemplo, si en la actualidad la presencia de dichos organismos en el mar está limitada a zonas de temperatura comprendidas entre 10 y 15°C, la detección de su esqueleto fósil en una columna sedimentaria implica la existencia, en la época y lugar correspondiente a la deposición del sedimento de una capa de 10 a 15° C en la columna de agua sobrenadante. Sin embargo, el principal inconveniente de este supuesto es que en los sedimentos antiguos se encuentran muchas especies actualmente extinguidas, por lo que el período climático que representan debe deducirse por extrapolación dentro de la escala evolutiva, lo que obviamente aumenta el grado de incertidumbre de las predicciones.

do la determinación de la paleotemperaturas mediante la utilización de indicadores moleculares. Entre los compuestos que presentan mejores perspectivas con esta finalidad se encuentran las metil y etilcetonas de treinta y siete a treinta y nueve átomos de carbono di-, tri- y tetrainsaturadas (VIII) identificadas en especies coccolitoforales, como por ejemplo la omnipresente alga unicelular *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae). Estos organismos modifican biosintéticamente su composición lipídica para adaptar a las condiciones ambientales donde viven, de forma que es posible pensar en establecer correlaciones unívocas entre sus marcadores moleculares y el ambiente deposicional (14).

En este sentido, la fluidez de las membranas de los organismos acuáticos unicelulares puede ser mantenida frente a los cambios de temperatura mediante modificaciones en la composición de la bicapa lipídica, ya sea en la longitud de las cadenas de los componentes o en su grado de insaturación. Efectivamente, experimentos de cultivo «in vitro» de *E. huxleyi* y *Isochrysis galbana* a temperatura controlada muestran que la proporción de cetonas triinsaturadas aumenta al disminuir la temperatura. Por otra parte, la relación de componentes di y triinsaturados parece ser bastante resistente a los procesos de degradación en la columna de agua y así se ha observado que permanece inalterada después de ingestión por copépodos o por mejillones.

De acuerdo con estos antecedentes y escogiendo las metilcetonas de treinta y siete átomos de carbono, por ser las de mayor facilidad de análisis, se ha definido el índice

$$U_{37}^K = [C_{37:2}] / ([C_{37:2}] + [C_{37:3}])$$

para reflejar su grado de insaturación.

Este índice ha sido comparado con la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en testigos sedimentarios, como en el caso de un testigo de 14 metros obtenido en Kane Gap (Atlántico ecuatorial oriental) por el B/O Meteor en 1983, donde el índice de insaturación U de las cetonas identificadas en el sedimento se comparó con la composición isotópica de dos especies de foraminíferos *Globigerinoides sacculifer* y *Globigerinoides ruber* presentes en el mismo (15).

En la figura 4 se muestra la variación de ambos índices a lo largo del testigo. La característica más importante de estos diagramas es la excelente correlación entre $\delta^{18}\text{O}$ en *G. sacculifer* U_{37}^K en los dos primeros metros que corresponden al perfil característico de un enfriamiento gradual y el subsiguiente calentamiento rápido durante el ciclo glacial/interglacial de los últimos 120.000 años. En líneas generales la correlación se mantiene para los 8 metros superiores, lo que corresponde a los últimos 550.000 años. Esta semejanza entre los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y el índice U_{37}^K sugiere que una misma causa determina los cambios de ambas relaciones, por ejemplo las variaciones de la órbita terrestre descritas en la teoría de Milankovitch. Estos cambios orbitales afectan a los volúmenes de hielo acumulados en los polos y a la temperatura de las masas de agua oceánica.

Con la finalidad de estudiar mejor si estos parámetros reflejan los ciclos previstos en la teoría de Milankovitch se analizó la composición molecular de los siete primeros metros de este testigo (500.000 años) a intervalos de cada 10

Otro sistema de medida de paleotemperaturas ampliamente usado en geoquímica y que, en un principio, permite obviar el problema del tipo de organismos considerados, lo constituye la determinación de la composición isotópica del oxígeno (12). El ciclo biogeoquímico de este elemento presenta un comportamiento estrechamente ligado a la temperatura del medio acuático. En efecto, el oxígeno, cuyo isótopo más abundante es el ^{16}O , contiene una pequeña proporción de ^{18}O es un hecho conocido que en el medio marino la precipitación del carbonato cálcico, transcurre con un fraccionamiento isotópico del oxígeno en función de la temperatura de las aguas. De acuerdo con ello, cultivos de varios tipos de algas efectuados en el laboratorio han mostrado que éstas acumulan en su esqueleto carbonatado una relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ diferente de la relación isotópica de las aguas donde han crecido y, a su vez, dependiente de la temperatura de las mismas. Este fenómeno es, en un principio, común a todos los organismos con esqueleto calcáreo porque solo depende de las condiciones físico-químicas que determinan el intercambio isotópico entre el agua y el ion carbonato.

No obstante, una de las restricciones obvias del método es que deben hallarse microfósiles calcáreos en la zona estudiada. Ello no siempre ocurre así porque si los restos inorgánicos del organismo sedimentan por debajo de la línea de compensación del carbonato, los componentes calcáreos se redisuelven y no dejan traza en el fondo. Este fenómeno puede observarse en la actualidad en el Océano Pacífico, donde la mayoría de restos biológicos del fondo son de estructura silícea y no carbonatada. Así, por ejemplo, en la Fosa del Japón los indicadores moleculares informan de la presencia de algas cocolitoforales cuyo esqueleto inorgánico es de naturaleza calcárea y, sin embargo, no se encuentran restos visibles de estos organismos.

Otro problema asociado con la aplicación de este método consiste en que la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ no sólo depende de la temperatura sino también de la propia composición isotópica del oxígeno del agua en que viven o vivían los organismos analizados; composición que no es constante sino que se encuentra sometida a variaciones locales y temporales. Así, en el proceso de evaporación del agua la fase gaseosa se encuentra enriquecida en el isótopo más ligero, de forma que las aguas continentales, y por supuesto las costeras con una mayor influencia de los aportes fluviales, tienen un contenido en ^{16}O mayor que las aguas marinas.

Otro factor de variabilidad está relacionado con las glaciaciones. Los hielos polares son en su mayoría acumulaciones de agua de lluvia con lo cual se encuentran enriquecidos en ^{16}O , de manera que el contenido en ^{18}O de los océanos ha ido aumentando o disminuyendo a lo largo de la historia por concentración (en los períodos de glaciación) o por dilución (en los períodos interglaciales). Comparaciones de la composición isotópica en esqueletos de organismos algales y bentónicos de una misma columna sedimentaria han permitido estimar que las variaciones de la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ correspondiente a zonas de mar abierto reflejan en primer término estos efectos de dilución y sólo en menor grado (1/3 del incremento) responden a cambios de temperatura.

Para obviar estos problemas la geoquímica orgánica moderna ha afronta-

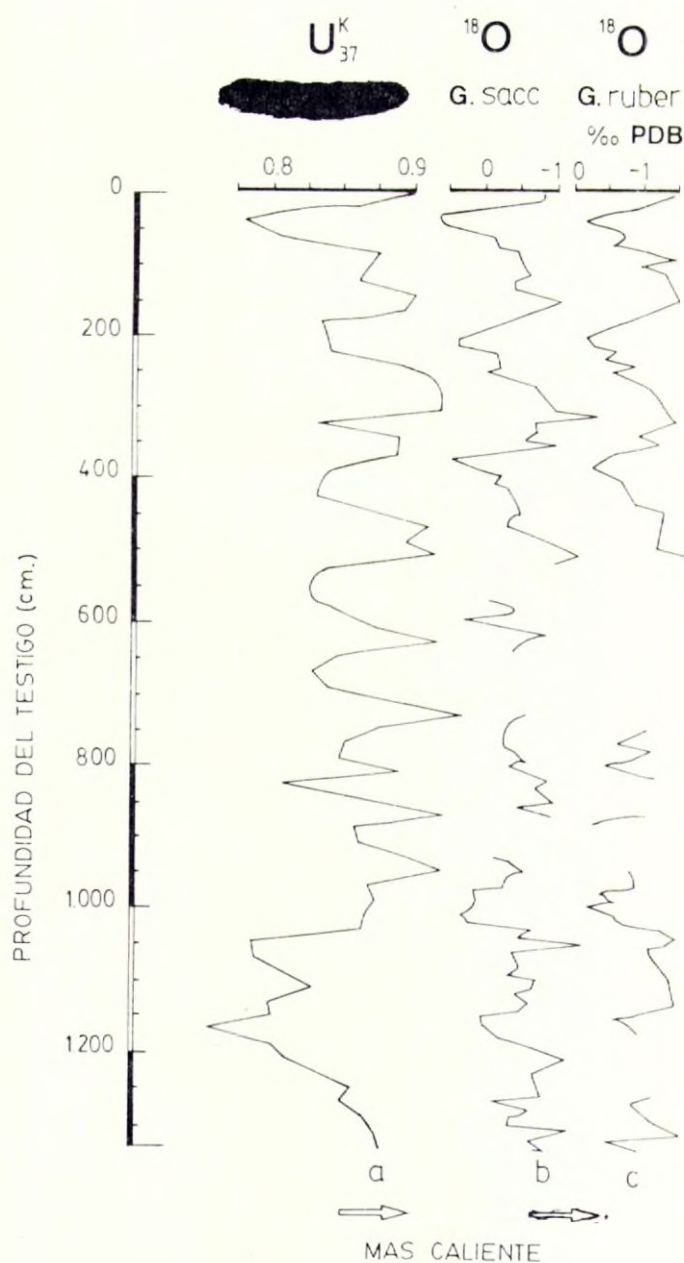


FIG. 4. — Perfiles de profundidad del índice de alquenomas U_{37}^K y de la composición isotópica $\delta^{18}O$ de los foraminíferos *Globigerinoides sacculifer* y *G. ruber* correspondientes al testigo obtenido en Kane Gap (Atlántico ecuatorial oriental). Las secciones en que no se encontraron estos foraminíferos debido a factores ecológicos, disolución o muestreo inadecuado se indican mediante espacios vacíos en el diagrama.

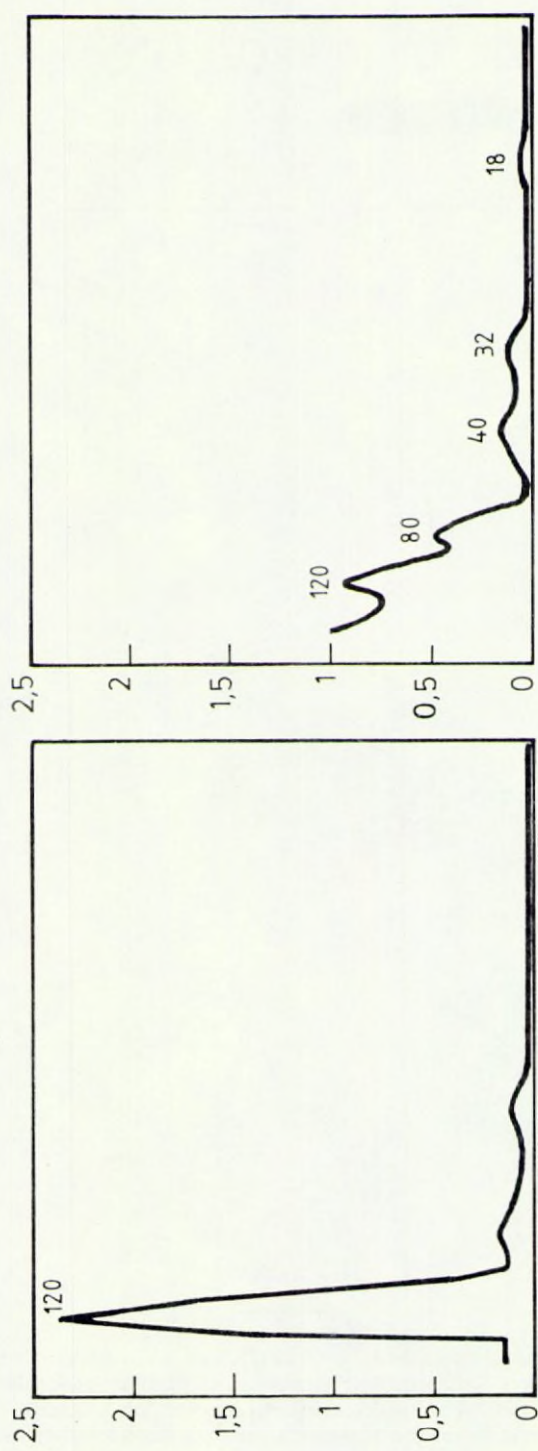
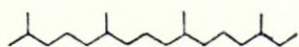


FIG. 5.— Análisis mediante el método de la transformada de Fourier de a) la composición isotópica media de $\delta^{18}\text{O}$ para *G. sacculifer* y *G. ruber* y b) el índice de cetonas U_{37}^{K} . Los periodos de ciclicidad se indican mediante los números situados encima de los máximos del diagrama (en miles de años).

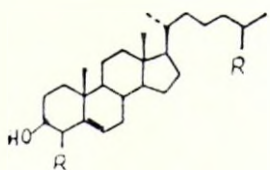
Estructuras citadas en el texto



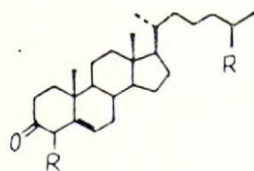
(I)



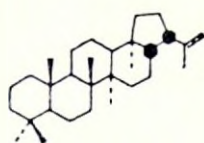
(II)



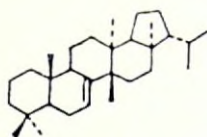
(IIIa) R=H
b R=CH₃



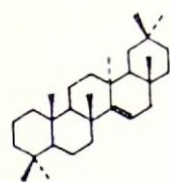
(IV)



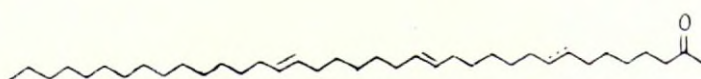
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

cm (unos 7000 años por término medio) y los resultados se estudiaron por el método de la transformada de Fourier (15). En la figura 5 se muestran los resultados del análisis espectral de la composición isotópica de *G. sacculifer* y el índice de insaturación de cetonas sedimentarias, U_{37}^K . La composición isotópica muestra un máximo en la región de 120.000 años que se corresponde con las frecuencias armónicas relacionadas con la variación de la excentricidad de la órbita terrestre (en teoría seis bandas entre 93.000 y 136.000 años). También se-
rían de esperar frecuencias superiores pero no se observan, probablemente a causa de la falta de determinaciones suficientemente detalladas de $\delta^{18}O$ (no en todas las secciones se pudieron reconocer fósiles de *G. sacculifer*). Por el contrario, el muestreo detallado sí que permitió estudiar con mayor resolución los valores de U_{37}^K , lo cual ha permitido observar que además del máximo de frecuencias alrededor de 100.000 años también aparecen otras frecuencias que coinciden con las predicciones de la teoría de Milankovitch. La menor intensidad de las bandas de este análisis de frecuencias se debe a una reducción de su coeficiente de autocorrelación debido a la presión de más de una banda de frecuencia.

CONCLUSION

Con los ejemplos mostrados se ha intentado ilustrar como el mar, que nos ofrece indudables bellezas a nuestra vista encierra también un fascinante mundo a nivel molecular que la *Química Marina* se encarga de desvelar. Mundo que se encuentra aún en los albores de un descubrimiento pero que sin duda promete ayudarnos a conocer y comprender mejor el medio marino, lo cual es la mejor garantía para su adecuada conservación.

REFERENCIAS

1. — R.A. HORNE, *Marine Chemistry*, J. Wiley, 568 pp (1969)
2. — B. BOLIN, E.T. DEGENS, S. KEMPE, P. KETNER, *The Global Carbon Cycle*, J. Wiley, 491 pp (1979).
3. — B.M. DIDYK, B.R.T. SIMONEIT, S.C. BRASSELL, G. EGLINTON. *Nature*, 272, 216 (1978).
4. — B.P. TISSOT y D.H. WELTE. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, 699 p. (1984).
5. — R.B. GAGOSIAN, S.O. SMITH y G.E. NIGRELLI, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1163 (1982).
6. — J. GRIMALT, J. ALBAIGES, *Acta Geol. Hisp.*, 1987, en prensa.
7. — B.R.T. SIMONEIT, en «Chemical Oceanography», ed. J.R. Riley y R. Chester, Academic Press, 233 (1978).
8. — J. GRIMALT y J. ALBAIGES, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, en prensa.
9. — B.R.T. SIMONEIT, V.T. VUCHEV, J.O. GRIMALT, *D.S.D.P. Init. Rep.*, 79, 807 (1984).
10. — S.C. BRASSELL, G. EGLINTON, *Adv. Organic Geochem. 1981* (Ed. M. Bjoroy) p. 684. J. Wiley, 1982.
11. — S.G. WAKEHAM, J.W. FARRINGTON, R.B. GAGOSIAN, C. LEE, H. DEBAAR, G.E. NIGRELLI, B.W. TRIPP, S.O. SMITH y N.W. FREW, *Nature*, 286, 798 (1980).
12. — J.P. KENNETT, *J. Geophys. Res.* 82, 3843 (1977).
13. — J.K. VOLKMAN, G. EGLINTON, E.D.S. CORNER, J. SARGENT. *Adv. Org. Geochem. 1979* (Ed. A.G. Douglas, J.R. Maxwell), p. 219. Pergamon Press (1980).
14. — BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., MARLOWE, I.T., PFLAUMANN, U. y SARNTHEIN, M. *Nature*, 320, 129 (1986).
15. — BRASSELL, S.C., BRERETON, R.G., EGLINTON, G., GRIMALT, J., LIEBEZEIT, G., MARLOWE, I.T., PFLAUMANN, U y SARTHEIM, M. *Organic Geochemistry*, 10, 649 (1986).

OCEANOGRAFIA Y SOCIEDAD

J. A. Pérez-Bustamante de Monasterio

Catedrático de Química Analítica.

Universidad de Cádiz.

*«...y todo lo que yo pido es un buen barco,
y una estrella para guiarlo...»*

(John Masefield, «Sea Fever»)

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Como corresponde a su amplitud y profundidad el mar constituye un sistema de enorme interés para el Hombre, un tema humanístico por excelencia, inseparablemente asociado con el quehacer humano desde tiempos inmemoriales, que empieza a cobrar especial significación a lo largo del Período correspondiente a la Revolución Neolítica, desde el momento en que el Hombre se aventura a surcarlo en frágiles vehículos de mínimas dimensiones y de peligrosa estabilidad.

En la actualidad existen nuevas dimensiones marinas de especial interés para la Humanidad, tanto de tipo científico, tecnológico, social y político, que se acumulan sobre todo tipo de intereses y aplicaciones previas desarrolladas en los últimos cincuenta siglos de su Historia.

En consecuencia, forzoso me resultará limitar la cobertura de esta conferencia a la consideración sucinta de unas pocas cuestiones, buscando preferiblemente el tratamiento de algunos aspectos de especial curiosidad, originalidad, más sociales y más actuales, procurando huir —en lo posible— de temáticas más tópicas.

El estudio de nuestros mares y océanos constituye el cometido de una ciencia experimental «híbrida», variada y compleja, cual es la Oceanografía, que no puede ser considerada como una Ciencia Experimental típica, «per se», ya que es esencialmente interdisciplinaria y carece de la debida universalidad, puesto que se concentra de modo exclusivo en el estudio de los mares y océanos terrestres. Dada la amplitud del tema, la Oceanografía es también esencialmente pluridisciplinaria, y su finalidad concreta la constituye el estudio y aprovechamien-

to de recursos de su objeto, específico, limitado —dentro de su inmensidad— y concreto, cual es el Océano. Por tanto, debe quedar bien claro que la Oceanografía es una Ciencia Planetaria, pero no es una Ciencia Universal, cuyo objeto de interés dista mucho de circunscribirse al momento actual. Por el contrario, la Oceanografía está condicionada al estudio de muchos sucesos acaecidos en un pasado muy lejano, que afecta directamente a la evolución y condiciones de vida y transformación de un gran número de especies biológicas, minerales, rocas y sedimentos de variado tipo que se hallan inmersos en un sistema de muy complicados equilibrios químicos.

El laboratorio del oceanógrafo no es, ni puede ser otro, que el propio Océano.

El Océano constituye un sistema por excelencia, cuyo estudio requiere del esfuerzo coordinado y mancomunado de toda la comunidad científica internacional. Solo así resultará posible profundizar en su conocimiento científico y extraer del mismo muy variados e importantes beneficios científicos, tecnológicos y económicos, para lo cual se requiere, entre otras cosas:

- La exploración de regiones aún poco conocidas, cuando no totalmente desconocidas.
- Desarrollar nuevos métodos de investigación.
- Llevar a cabo la necesaria intercalibración y comparación de métodos de investigación diversos.
- Realizar estudios sinópticos de la interacción aire-mar.
- Realizar estudios sobre la fluctuaciones del nivel del mar.
- Realizar estimaciones de los censos biológicos del Océano.
- Estudiar múltiples fenómenos en zonas oceánicas especiales.
- Establecer con el debido detalle la topografía de los fondos marinos.
- Fomentar el intercambio de datos de todo tipo.
- Llevar a cabo, de modo progresivo, la explotación racional de muy variados recursos marinos.

BREVE ESQUEMA HISTORICO DE LA EVOLUCION DE LA OCEANOGRAFIA

Las primeras expediciones oceanográficas significativas están asociadas con el nombre del capitán COOK, que durante los años 1768-79 se interesó por los océanos Pacífico y Antártico, navegando en los buques «Endeavour», «Resolution» y «Discovery».

Se considera, generalmente, a FONTAINE MAURY como el «padre» de la oceanografía moderna desde el momento en que, a mediados del S. XVIII postuló que «...la corriente del Golfo es un río en el Océano..., habiendo sido el célebre físico experimentador B. FRANKLIN el primer investigador que se ocupó específicamente del estudio de dicha corriente.

La exploración sistemática del mar fue iniciada por W. THOMPSON en el período 1872-76, a bordo del buque «Challenger».

En el siglo actual la Oceanografía se consolida como una Ciencia actual, reconocida, apoyada y de reconocida importancia, a través de la creación de Institutos Oceanográficos, Centros de Investigación del Mar y diversos Organismos Internacionales en todo el mundo, que fomentan el interés por el estudio del Océano a través de muy diversas investigaciones, celebración de Conferencias y Simposios Internacionales, establecimiento de programas de cooperación científica, elaboración de normativas jurídicas, etc.

Dicho interés y esfuerzo se hacen patentes también en España a través de la creación del Instituto Oceanográfico, Instituto Hidrográfico de la Marina, Instituto de Investigaciones Pesqueras (CSIC), P.E.M.A.R.E.S., asociándose a dicho esfuerzo también diversos departamentos universitarios.

ALGUNOS DE LOS INTERROGANTES QUE PRESENTA EL ESTUDIO DEL OCEANO

Si bastante es lo que ya se sabe sobre el Mar, mucho más es lo que aún le falta al Hombre por conocer sobre el mismo, antes de que se pueda considerar que se ha llegado a disponer de un conocimiento razonable y suficiente sobre el tema.

Por no citar sino algunos de los más importantes aspectos que esperan estudio y respuestas en este contexto, se pueden mencionar los siguientes:

- Antigüedad, origen y evolución del Océano
- Sistemas dinámicos de muy diversos equilibrios físico-químicos heterogéneos.
- Composición química y especiación de sus componentes.
- Constancia del pH ($8,1 \pm 0,2$) y de la composición de sus componentes mayoritarios.
- Razón de la existencia de tanta agua en nuestro planeta, comparativamente con la situación de los restantes planetas del sistema solar.
- Abundancia y distribución irregular de la vida marina, según latitudes, temperaturas, etc.
- Existencia de mecanismos fisiológicos anticongelantes en animales marinos que habitan en aguas polares.
- Capacidad de algunas especies de animales marinos, incluso vertebrados, para soportar en las regiones abisales presiones del orden de varios cientos de kg/cm^2 .
- Desciframiento del inmenso archivo fósil que representan los sedimentos marinos, en relación con la obtención de claves explicativas de la aparición de la Vida en la tierra, desaparición súbita de grandes animales herbívoros en el período cretácico y obtención de eslabones filogenéticos explicativos de la aparición evolutiva del Hombre en la Tierra.
- Explicación de la constancia de la composición química de la atmósfera terrestre.
- Posibilidades humanas de aprovechamiento de la potencialidad global de los recursos de todo tipo que ofrece el Océano.

EL MAR, EL HOMBRE Y LA SOCIEDAD

Existe la creencia generalizada de que la procedencia última del Hombre ha de referirse al Mar, a través de una larga evolución del árbol filogenético de los animales vertebrados.

Al igual que nuestro planeta, también el Hombre está constituido mayoritariamente por ese compuesto químico, tan familiar como anómalo, que denominamos agua. En ambos casos, la proporción global de agua alcanza valores sensiblemente comparables (70-75%). No existe especie química alguna tan próxima, peculiar, sorprendente y —en algunos aspectos— tan mal conocida como el agua, especie vital por antonomasia en relación con la biosfera. No en vano, dicha especie fue postulada como el «elemento»— base («materia prima») del Cosmos en divagaciones filosóficas muy antiguas, muy anteriores incluso a TALES DE MILETO, uno de los «siete sabios de Grecia» y «padre» de la filosofía griega. Curiosamente, el agua no perdió su protagonismo secular como elemento hasta que en el S. XVIII CAVENDISH y NICHOLSON, independientemente, demostraron positiva y fehacientemente que el tal «elemento» agua estaba compuesto por especies aún más elementales. Este trascendental descubrimiento constituye un hito histórico-científico de mucho mayor alcance del que normalmente se le da.

Esta inmensa masa de líquido «compuesto» que es el Mar siempre ha sido —y seguirá siéndolo— un motivo de curiosidad e interés y un enigma de máxima actualidad para el Hombre.

La realidad del Mar constituye una incógnita, un misterio y una maravilla, que ha estimulado en el Hombre, en toda época, toda clase de admiración, sensaciones y fantasías, habiendo aprendido muy pronto a servirse de él, a utilizarlo y a alimentarse de él, sin perderle jamás un muy justificado respeto y temor, tanto a lo que muestra, como a lo que esconde.

A lo largo de muy dilatados períodos históricos el Mar ha constituido para el Hombre una vía natural, libre y muy económica a través de la cual le resultó posible lanzarse a la aventura y al descubrimiento. A través del mar se comerciaba profusamente con los siete metales de la Antigüedad, que personificaban en el microcosmos la Naturaleza, las fuerzas ocultas y las analogías de nuestro planeta con otros tantos planetas de un celestial macrocosmos, si bien el gran disidente en esta epopeya fue el hierro, que optó preferentemente por las vías de comunicación continentales.

También constituyó el mar vía natural de conquistas, de transferencia de culturas y civilizaciones, de transmisión de cultos y religiones, de artes, técnicas y saberes arcanos, sin olvidar que también fue un atroz y menos romántico potro de tormento para legiones y legiones de humillados esclavos y galeotes durante muy dilatados períodos. A través del mar llegó también el esplendor y la ruina para muchos pueblos.

Paradójicamente, el mar constituye al mismo tiempo una barrera defensiva natural y una puerta natural para la invasión.

El Mar ha impuesto desde siempre un permanente desafío a la audacia, in-

teligencia y conocimientos del Hombre, exigiendo muy altos tributos por la conquista de sus secretos, misterios y tesoros, así como por el aprovechamiento de toda su polifacética potencialidad de recursos y aplicaciones de utilidad para el Hombre.

El protagonismo del Mar ha quedado plasmado en bellos y extensos capítulos de las mitologías de todas las épocas, implicado en gestas innúmeras de dioses y diosas, tritones, ninfas, sirenas, lamias, nereidas y toda clase de insólitas criaturas y monstruos creados por la febril fantasía del Hombre, relatados de modo magistral por HOMERO y por HESIODO, entre otros. El propio nombre de Océano conlleva el peso y la responsabilidad mitológica de un matrimonio divino con TETIS, diosa de las aguas, que fructificó en la generación de tres millares de ríos y otras tantas oceánicas.

Después de todo esto ¿quién se atrevería a discutirle al Océano, al Mar, su congénito humanismo y su intrínseca sociabilidad?

PREOCUPACION SOCIAL POR EL MAR

El interés actual por el Mar no ha decaído, en modo alguno, en relación con su ancestral protagonismo como elemento central en la vida del Hombre y ello, a través de la consideración del tema desde los más dispares puntos de vista.

Nadie es ajeno hoy a los artísticos, estéticos y científicos empeños divulgadores sobre tantos y tantos aspectos del Mar transmitidos por el trabajo vocacional de investigadores y divulgadores de la talla de un COUSTEAU, a bordo de su buque oceanográfico «Calipso», empresa que mereció un decidido apoyo y cooperación internacional.

Nadie ignora, igualmente, los denodados y loables esfuerzos realizados por la organización internacional «Greenpeace», en pro de la preservación de la pureza y calidad de las aguas de nuestro Océano.

El aprovechamiento del mar con fines turísticos, de recreo y de prácticas deportivas muy diversas constituye actualmente una muy importante fuente de riqueza para muchos países y una fuente de salud, alegría, evasión y descanso para muchos millones de seres humanos.

Las aplicaciones utilitarias y tecnológicas de la potencialidad del mar atraen una atención creciente en relación con la pesca y el aprovechamiento de toda clase de recursos a partir del Océano, solo amenazados por la ignorancia, los abusos, la irresponsabilidad y el enfoque predatorio del Hombre.

También la preocupación, esencialmente científica, sobre el mar, a través de la Oceanografía es creciente, pues de los conocimientos que se adquieran va a depender, de modo directo, la explotación racional y coordinada de los recursos marinos.

VISION SOCIAL DE LAS DIMENSIONES DEL OCEANO

La visión clásica y ancestral del Mar para el Hombre ha sido de infinitud,

de ilimitación, prácticamente inabarcable para sus limitadas posibilidades de todo tipo.

Sin embargo, el concepto que nos merece la dimensionalidad del mar puede encasillarse dentro de diversos marcos:

- a) *unidimensional*, es decir, lineal, si consideramos la estrecha línea de costa litoral. Constituye esta, la visión más ingenua y generalizada.
- b) *bidimensional*, es decir, considerando al mar como una superficie, no como una masa. De esta consideración surgieron los desarrollos especulativos y tecnológicos que hicieron posible la navegación en alta mar, conduciendo, finalmente, al desarrollo de las marinas mercante y de guerra, mediante el empleo de instrumentos diversos (cartas marinas, cartas estelares, basadas en la geometría cartesiana bidimensional, etc.).

Este concepto bidimensional del Océano se ha mantenido hasta siglos muy próximos basado en los conceptos del establecimiento y determinación de dos parámetros fundamentales, longitud y latitud, imprescindibles para la fijación de la posición geográfica sobre cualquier punto del globo terráqueo, cuya definición se remonta al gran astrónomo griego TOLOMEO (S. II d.C.), significado transmisor de las enseñanzas del genial astrónomo observador, alejandrino, HIPARCO (S. II a.C.). La implantación sucesiva de instrumentos como el astrolabio, la brújula y el sextante contribuyeron eficazmente a facilitar la navegación, haciéndola más segura.

- c) *tridimensional*, que considera al mar como un volumen, teniendo en cuenta la dimensión adicional de la profundidad. La consideración de esta dimensionalidad ha estado circunscrita hasta tiempos recientes a pequeñas profundidades, que van desde unos pocos metros (peligros de encallar para la navegación) hasta unos pocos cientos de metros (pesca de arrastre, cuya introducción pionera data del S. XVIII, aplicada en aguas de la Costa Brava por pescadores catalanes). Más recientemente, la tecnología extractiva del petróleo ha continuado profundizando en dicha tercera dimensión habiendo llegado, incluso, la moderna minería marina a profundizar hasta unos 4.000 m. para la extracción de nódulos de manganeso. Estas profundidades corresponden al valor medio de profundidad del Océano, si bien resultan despreciables frente al radio terrestre, pues apenas suponen un 0,07% del mismo.
- d) *tetradimensional*, que introduce en el sistema marino el aspecto del cambio, de la evolución, de la mutación y del dinamismo permanente. En el mar se dan toda clase de fenómenos, cuya cinética varía entre límites tan amplios como los comprendidos entre la dinámica geológica (sistema agua-tierra-aire), cuyas variaciones se extienden a lo largo de los eones (1 eón = 1.000 millones de años) y la migración de un cardumen, que es un proceso muy rápido.

Los fenómenos marinos pertenecen a un sistema dinámico, que sólo puede abordarse asociándolo con una red paramétrica tetradimensional, igualmente aplicable a la evolución de una mancha contaminante,

a fenómenos de turbulencia, a la evolución de una población de plancton, o de un simple pez.

Dicho modelo tetradimensional no resulta intuible para el cerebro humano, cuya capacidad de intuición lógica no supera la tercera dimensión.

Es precisamente el tratamiento riguroso de la cuarta dimensión el aspecto más problemático del sistema marino, erizado de dificultades.

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL OCEANO Y LA HIDROSFERA

Aparte de la inmensidad de su magnitud, en relación con las dimensiones y capacidades humanas, la complejidad del estudio del Océano se ve agravada por tratarse de un sistema físico-químico-geológico-biológico muy complejo, caracterizado por su heterogeneidad (sistema polifásico), gran número de componentes y parámetros, carácter interactivo dinámico, variación muy lenta macroscópicamente considerado en relación con la corta vida humana, etc. Además, el mar constituye un inmenso sistema destilador de agua y acumulador de calor, así como un auténtico caldo vivo de actividad biológica, tan compleja, como variada.

El mar constituye un macroente natural, que cambia continuamente en sus infinitos elementos puntuales, si bien, macroscópicamente considerado resulta cuasiestacionario en relación con la escala comparativa propia de la vida humana.

El mar, que ocupa un 71% de la superficie del planeta es mucho más que una simple disolución de sales diversas, presentes dentro de un amplísimo intervalo de concentraciones, calculándose actualmente su antigüedad en unos 3.000 millones de años, frente a una antigüedad para el planeta que se cifra en unos 4.500 millones de años.

El 97% del volumen total de agua en la Tierra se halla en los océanos, estimándose su volumen en unos 1.600 millones de metros cúbicos, equivalente a un número inmenso de litros ($1,6 \cdot 10^{21}$ l), inferior sin embargo, al número de moléculas que se hallan contenidas en 1 mol, es decir en 2 g., de gas hidrógeno.

La inmensidad de tal volumen de agua resulta obvia y comprensible, de alguna manera, considerando que se precisarían unos 40.000 años de vertido de todos los flujos de agua fluvial para conseguir llenar la gran cubeta marina, es decir un tiempo similar al que se calcula desde la aparición del «Homo sapiens» de Cro-Magnon hasta nuestros días.

El volumen de agua reciclada anualmente entre el mar y la atmósfera, a través de un continuo e inmenso proceso destilatorio-condensatorio asciende a una cantidad superior en unas diez veces al total del caudal anual aportado por ese inmenso grifo de agua dulce que constituye la red fluvial de todo el mundo, volviendo a su origen —es decir, al mar— aproximadamente un 90% de dicha cantidad de agua evaporada.

Una clara idea acerca de la magnitud de sales disueltas en el Océano se ob-

tiene fácilmente considerando que la evaporación total del agua oceánica permitiría recubrir la superficie de toda la Tierra con una capa de sales de unos 20 metros de espesor, equivalentes a unos 5 Kg. de óxidos diversos por cm^2 de tierra. Sin embargo, tal espesor resulta absolutamente despreciable frente al espesor de los sedimentos marinos, que alcanza valores de millares de metros.

Paradójicamente, las mayores reservas de agua dulce se encuentran, en forma sólida, concentradas en los casquetes polares, equivalentes a una trecienta-sava parte del volumen total del agua en la Tierra. Una idea acerca de la magnitud de tal cantidad de agua dulce «inmovilizada» resulta de fácil comprensión considerando que la hipotética fusión del hielo acumulado en la Antártida bastaría para abastecer durante 800 años a toda la red fluvial mundial. Solamente la fusión de esa inmensa copa de hielo que es Groenlandia —que solo representa un 10% del hielo contenido en la Antártida— bastaría para alimentar ríos como el Amazonas, o el Missisipi durante cuatro a cinco mil años, equivalentes al tiempo transcurrido aproximadamente desde la invención, por el Hombre, de la escritura.

A pesar de su importancia intrínseca, el hielo acumulado en todos los glaciares de la Tierra apenas llega a significar un 10% del hielo acumulado en Groenlandia. Por otra parte, el agua «dulce» no oceánica, existente en los lagos mayores de la Tierra apenas llega a suponer el 50% del hielo acumulado en todos los glaciares del planeta.

Finalmente, para concluir con esta interesante escala de comparaciones, conviene tener presente que la totalidad del volumen medio del agua acumulada en la red fluvial mundial apenas equivale a un 10% del total del agua lacustre presente en la tierra, tanto dulce como salina, siendo —por otra parte— ambos volúmenes sensiblemente similares. Además, el reservorio de agua lacustre de la Tierra (dulce o salina) equivale a un tercio del caudal anual total vertido por la red fluvial de todo el mundo.

Interés teórico, especulativo y hasta ecológico presenta la cuestión de la hipotética fusión del hielo de los casquetes polares, a través de un posible incremento gradual de temperatura, que originaría un incremento del nivel de las aguas del Océano que se estima en unos 100 metros, ocasionando la inmersión de un elevado porcentaje de la actual superficie libre de la Tierra.

En las últimas décadas se ha especulado mucho sobre la posibilidad de que tal fenómeno pueda tener lugar, de modo parcial, en relación con el efecto «invernadero» derivado de la progresiva acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera, resultante de las combustiones industriales mediante el empleo de combustibles fósiles diversos, así como de la acelerada deforestación del planeta. La concentración de dicho gas en nuestra atmósfera se estima que se ha incrementado en un 10% en los últimos 75 años, calculándose que cuando la actual concentración de CO_2 se duplique, cosa que podría suceder en un plazo de 50-100 años, las variaciones climáticas de temperatura podrían aumentar en 2-3 grados centígrados, lo que podría dar lugar a una elevación del nivel oceánico de 5-8 metros por fusión de hielos polares, de donde resultaría la inmersión de aproximadamente un 1% de la actual superficie terrestre, que implicaría la desaparición de toda clase de puertos, playas, etc. Sin embargo, en opinión de SI-

LLEN, tal temor resulta injustificado, como consecuencia de la solubilidad del CO_2 en el agua marina, de la liberación de iones Ca^{2+} por los sedimentos marinos y, finalmente, como consecuencia de la correspondiente desaparición del exceso del gas carbónico, precipitado en forma de CaCO_3 , que originaría nuevos sedimentos marinos.

A pesar de todo, podemos concluir que la hidrosfera presenta una magnitud epidérmica, comparativamente con el espesor del globo terráqueo, resultando, en consecuencia, el agua un bien escaso —imprescindible para la continuidad de la vida— que es preciso cuidar y aprovechar inteligentemente, máxime considerando que la misma se halla muy desigualmente distribuida, ya que solamente un 0,027% del agua potable disponible resulta directamente asequible, mientras que el 97% de la misma se halla inmovilizada en glaciares y en los casquetes polares.

Nunca se insistirá suficientemente sobre el hecho de que por ser el agua la especie química más anómala y sorprendente conocida, de ello se derivan toda clase de fenómenos y realidades que hacen de la misma un elemento fundamentalmente responsable de la gran complejidad y polifacetismo asociado con el comportamiento físico-químico de los sistemas oceánicos.

En apoyo de tal afirmación convendrá recordar —sin entrar en cuestiones de detalle— que de las características químicas y estructurales del agua se derivan un sinnúmero de curiosas propiedades relacionadas con su estado líquido en condiciones ordinarias; de su carácter de líquido asociado con un grado de polimerización importante a través de enlaces de hidrógeno; de su gran polaridad que la convierte en un excelente disolvente universal y, subsidiariamente, en una sustancia química extraordinariamente agresiva; con su elevada tensión superficial y elevados valores de capacidad calorífica y de calor de vaporización, que hacen del sistema oceánico un excelente acumulador de calor e insólito regulador climático; con su característico anfoterismo ácido-base y redox que la convierte en una especie química de amplia y variada reaccionabilidad, etc. Además, el agua presenta aspectos tan curiosos como son el hecho de presentar 8 formas alotrópicas de hielo (morfohielos) y el constituir el componente básico para una función tan compleja cual es el soporte de la vida, por excelencia, a pesar de su ya aludida e insólita característica de especie química de excepcional agresividad y reaccionalidad general. Finalmente, la anómala propiedad que presenta el agua al disminuir su densidad en la congelación es directamente responsable del mantenimiento de la vida marina al evitar la costra flotante y aisladora de hielo la congelación, en profundidad, de las aguas marinas polares.

QUIMICA MARINA

Dentro del ámbito general cubierto por esa ciencia reciente que denominamos oceanografía, que estudia e investiga el mar para conocerlo, aprovecharlo y protegerlo, se integra una de sus disciplinas importantes, denominada Química Marina, cuya finalidad la constituye el estudio de la composición de las especies químicas y de sus equilibrios en el seno de las aguas marinas.

Se puede considerar a BERGMAN (1735-1784) y a LAVOISIER (1743-1794) como a los científicos clásicos, que fueron pioneros de la química marina, a través de la realización de análisis de aguas dulces y salobres, de difícil realización, habida cuenta de la precariedad de conocimientos, metodologías e instrumentos disponibles en su época.

Hasta el S. XIX apenas se había llegado a obtener una información analítica aceptable cerca de una veintena de especies químicas presentes en el agua marina, esencialmente elementos, o iones, macro o mayoritarios. Actualmente se ha establecido la composición de las aguas marinas referentes a unos 60 elementos, muchos de ellos presentes a niveles de p.p.b. y hasta p.p.t., realizándose actualmente estudios analíticos complejos relativos a la especiación de dichas especies, así como a su distribución isotópica.

Fue precisamente LAVOISIER el primer científico que reconoció la importancia del papel geológico desempeñado por el agua, agente agresivo y de lavado, por excelencia, de toda la superficie del globo, considerando al mar como el depósito de recogida de todos los lavados procedentes del gran laboratorio de la Naturaleza. En consecuencia, dicho científico no dudó en calificar el agua marina como la más compleja y de más difícil análisis de todas las aguas que había tenido ocasión de analizar. Como en tantos otros aspectos de la Ciencia, la contribución de LAVOISIER a la geoquímica, a través de tales consideraciones y actividades, resulta muy importante, aunque este aspecto no ha merecido, en general, la debida consideración histórica.

A principios del S. XIX los científicos prestaron una especial atención a la explicación de las grandes discordancias típicas observadas en los resultados analíticos que se obtenían sistemáticamente del estudio de las aguas marinas, llevando a cabo un gran número de investigaciones en las que participaron, entre otros VOGEL, LICHTENBERG, MURRAY, GAY-LUSSAC, MARCET, COURTOIS, WINKLER, etc. Especiales dificultades presentó la determinación de especies químicas gaseosas disueltas en el agua del mar.

En el último tercio del S. XIX se realizaron importantes progresos analíticos en el análisis de las aguas marinas, gracias a los perfeccionamientos doctrinales y metodológicos que había alcanzado ya el análisis químico cuantitativo, siendo especialmente destacables al respecto las investigaciones y resultados obtenidos, entre otros, por SONSTADT, MÜNSTER, BUCHANAN, FORCHHAMMER, DITTMAR y LIVERSIDGE, que condujeron, finalmente, a la obtención de resultados analíticos fiables en relación con el estudio tridimensional de la hidrosfera. Todas estas contribuciones condujeron a un clímax de desarrollo e interés en esta fase de la potenciación de la Química Marina.

FORCHHAMMER advirtió y aprovechó adecuadamente el hecho de que diversas especies de plantas y animales marinos llevan a cabo la concentración de diversos elementos químicos en sus organismos, posibilitando así la detección de diversas especies químicas, cuya determinación directa en aguas marinas resultaba imposible, como consecuencia de que su bajo nivel de concentración se situaba por debajo de los límites de detección de los métodos analíticos empleados. Así, pudo detectar dicho autor la presencia de cobre, plomo, zinc, cobalto, níquel y bario en materia viva del mar, que no podían ponerse de mani-

fiesto a través del análisis directo del agua marina.

Un paso de especial significación fue dado en nuestro siglo en relación con la Química Marina, a través de la expedición oceanográfica «Meteoro», llevada a cabo en 1925, bajo la dirección de WATTENBERG, que cristalizó en la obtención de muchos e importantes y variados resultados analíticos, a través del análisis (planteamiento tridimensional) de un gran número de especies químicas y parámetros físico-químicos, llevados a cabo en un número muy elevado de muestras de agua.

Especial mención merecen también las importantes investigaciones, de gran interés analítico y geoquímico, llevadas a cabo por GOLDSMITH (1937), utilizando técnicas espectroscópicas de gran sensibilidad, que permitieron, por vez primera, adentrarse en el inédito y complejo ámbito analítico de las partes por billón. A estas investigaciones le siguieron otras, especialmente a cargo de NOD-DACK (1939), que llevaron a cabo extensos estudios acerca de la distribución de metales pesados en aguas y en animales marinos, analizando por vez primera elementos tales como el bismuto, cromo, galio, etc.

En la actualidad, el análisis de elementos-traza y ultratrazas en aguas marinas constituye una línea de investigación de gran relieve, a nivel internacional, habiendo alcanzado aceptación y crédito generalizados la colaboración e integración de la Química Marina en los programas internacionales de investigación geológica y biológica del Océano.

Como consecuencia de todos estos desarrollos históricos, en la actualidad se ha conseguido alcanzar un conocimiento suficiente y amplio acerca de la composición química del agua marina, diferenciándose tres grupos de componentes, según su abundancia en la misma:

- *mayoritarios* (hasta 0, g/l, equivalentes hasta 100 p.p.m.): Cl, Na, Mg, S, Ca, K.
- *minoritarios* (0,1-0,001 g/l; 100-1 ppm): Br, C, Sr, B, Si, F.
- *trazas* (menos de 1 mg/l o de 1 ppm): más de 54 elementos diversos, cuya concentración fluctúa ampliamente en el ámbito de las ppb ó ppt, en función de parámetros diversos, difícilmente controlables (momento, profundidad, ubicación, etc).

La salinidad media de los componentes mayoritarios del agua marina oscila entre 32 y 37,5 g/l, en función de la evaporación, profundidad y dilución ocasionada por caudales próximos de agua fluvial, tomándose como valor promedio la cifra de 35 mg/l.

En mares interiores —más o menos cerrados—, sin embargo, la salinidad puede variar dentro de límites tan amplios como 3-7 g/l (superficie del mar Báltico), 12-16 g/l (fondo del mar Báltico), 13 g/l (mar Caspio), 18-22 g/l (de la superficie al fondo del mar Negro), 40-41 g/l (Mar Rojo), alcanzando valores enormes en el mar Muerto (271 g/l a 100 m de profundidad).

El hecho de la constancia que muestra el valor medio de la salinidad del océano (34-36 g/l) no debe sorprender excesivamente, ya que la agitación del agua marina es razonablemente buena, incluso a grandes profundidades, como consecuencia de la acción de las corrientes marinas, mecanismos de difusión, gradientes de temperatura, etc. De hecho, se calcula que el ciclo de homogenei-

zación del agua marina asciende a 500-1.000 años, lo que permite asegurar que la misma ha experimentado, al menos, medio millón de tales ciclos desde el período cámbrico (unos 500 millones de años, equivalente a una décima parte de la edad de la Tierra).

Ello explica que existan relaciones empíricas sencillas entre los diversos parámetros típicos del agua (salinidad, clorosidad, clorinidad, sólidos totales disueltos, etc). En cambio, la concentración de elementos-traza resulta mucho más problemática, debido a una serie de factores, cuya influencia es aleatoria (procesos metabólicos de microorganismos, fenómenos catalíticos, fenómenos de adsorción, etc.).

En resumen, como ya anticipaba el genial LAVOISIER, en el agua del mar se encuentran todos los elementos (estables) presentes en nuestro planeta, justificando así el pensamiento filosófico expuesto hace 25 siglos por ANAXAGORAS, en relación con su teoría de las «homeomerías», (unidades elementales de «cualidad»), según la cual «todas las sustancias están presentes en todas partes».

ALGUNOS ASPECTOS DE LA INVESTIGACION OCEANOGRAFICA

La joven ciencia que es la Oceanografía, que no supera realmente el siglo, toma para la consecución de sus fines información diversa de varias fuentes, tales como:

- el microanálisis (geológico, químico, bioquímico y físico)
- mediciones paramétricas diversas (pH, salinidad, temperatura, etc.)
- observación (la más clásica e importante, a través de expediciones oceanográficas).

Aparte de las ya antes referidas expediciones, en el S. XVIII se llevaron a cabo otras importantes expediciones oceanográficas (MALAESPINA con la «Descubierta», BUSTAMANTE con la «Atrevida», BOUGAINVILLE con «La Boudeuse»), que prosiguieron en el S. XIX (DUMONT D'URVILLE con el «Astrolabio», ALBERTO DE MONACO con las embarcaciones «Hirondelle I», «Hirondelle II», etc.), manteniéndose en nuestro siglo el interés por dicho tipo de empresas, tendentes a conseguir la máxima información sobre la totalidad del Océano.

Especial mención merecen la expedición de THOMPSON («Challenger», 1872-76), que inicia la era de la exploración sistemática del mar, asentando una sólida base para inaugurar el concepto de la Oceanografía como auténtica Ciencia, así como las expediciones oceanográficas de ALBERTO DE MONACO, que se extienden en el período 1883-1922 (realizadas en los navíos antes citados, además en el «Princesse Alice I» y «Princesse Alice II»). Precisamente ha sido ALBERTO DE MONACO el promotor de la fundación del «Museo Oceanográfico de Mónaco», con sede en París, cuyo consejo de dirección está integrado por especialistas de todas las ramas de la Oceanografía, debiendo incluir — preceptivamente — seis personalidades extranjeras.

Los parámetros que investiga sistemáticamente la Oceanografía incluyen determinaciones analíticas cuantitativas muy diversas, mediciones de pH, de temperatura y de salinidad, muestreo de fondos marinos, especies marinas pelágicas, estudio de la orografía de los fondos marinos, etc.

Sin embargo, la investigación oceanográfica presenta muchas e importantes limitaciones derivadas del número de muestras a tomar, problemas relacionados con la toma de muestras en aguas profundas (superiores a los 3.000 metros), distanciamiento entre niveles de toma de muestras (en general, cada 5 metros en aguas superficiales y cada 500 metros en aguas profundas, a partir de 2.000 metros). El tiempo de muestreo (especialmente para toma de muestras en aguas profundas) y el costo de este tipo de investigaciones (que se cifran de 200.000 ptas. a 2 millones de pesetas por día), constituyen obvios factores limitativos adicionales para este tipo de investigaciones.

Pero, además, la investigación oceanográfica se enfrenta con múltiples deficiencias, entre las que cabe citar el espacio excesivo entre las estaciones de toma de datos, lo que obliga a elaborar unas redes de isobaras, que implican interpolaciones excesivas, tanto en coordenadas horizontales, como verticales. Derivado de esta misma causa, el paquete informativo de datos oceanográficos resulta insuficiente, agravado, adicionalmente, por el dinamismo y variabilidad temporal propios del mar y de sus fenómenos.

Las mencionadas limitaciones y deficiencias se palían, de algún modo, a ritmo creciente, gracias a las nuevas tecnologías y medios puestos en juego en los últimos 30 años, entre los que cabe citar de modo especial la aplicación de la informática y de la telemática, el empleo de una variada gama de dispositivos sensores y microprocesadores, el análisis químico instrumental crecientemente automatizado, informatizado y robotizado, la implantación de técnicas de muestreo perfeccionadas, la obtención secuencial de datos referentes a diversos parámetros aplicados a la investigación de perfiles horizontales y verticales de las aguas marinas, la aplicación de sensores remotos instalados en aviones de observación y en satélites artificiales, susceptibles de proporcionar una información sinóptica rápida, si bien limitada a observaciones epidérmicas de la superficie marina, etc.

Merece un comentario especial el hecho de que la mayoría de los referidos progresos y perfeccionamientos técnicos han nacido fuera del contexto estricto de la propia Oceanografía, habiendo sido adoptados y adaptados convenientemente por los oceanógrafos para sus necesidades específicas.

En el ámbito de la Química Marina, presenta especial interés revisar brevemente el progreso y tendencias que se observa en relación con el análisis y muestreo de aguas marinas para llevar a cabo la determinación de elementos-traza, ya que los progresos realizados por la metodología analítica en los últimos 15 años invalidan muchos conceptos y resultados obtenidos con anterioridad, relacionados con los tradicionales problemas químico-analíticos que presentaba el análisis fiable de las aguas marinas. Dichos progresos están directamente relacionados con los avances experimentados por los métodos de separación e instrumentales de la química analítica, así como con la implantación de nuevas metodologías de muestreo y almacenamiento de muestras que permiten reducir y

controlar la magnitud de la casi inevitable contaminación, que acecha de modo sistemático a dichos procesos. Especial significación presenta, adicionalmente, el esfuerzo internacional y el interés actualmente existente por el control de métodos, comparación de resultados y establecimiento de patrones y métodos de calibración de tipo internacional interlaboratorio, que cristaliza, finalmente, en la elaboración y adopción de normas de análisis de suficiente fiabilidad y garantía. Hoy más que nunca, puede decirse, a estos efectos, que el principio rector de la metodología químico-analítica se ciñe escrupulosamente a las implicaciones subyacentes en la sentencia de que «el límite de análisis lo establece la calidad de la propia muestra», principio que —por otra parte— siempre rigió en el análisis químico tradicional. En la actualidad existen ya métodos fiables para llevar a cabo la determinación analítica de elementos tales como Cd, Cu, Mn, Ni, Zn, Fe, Pb y Co en aguas marinas, subsistiendo problemas importantes aún en relación con la determinación de otros elementos, especialmente a niveles de concentración de las partes por trillón (ng/l), como es el caso típico del mercurio.

Otro problema especialmente espinoso lo constituye el establecimiento de la especiación de numerosos elementos químicos en aguas marinas, en las que se hallan presentes a niveles de ppb o de ppt.

SITUACION ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE LA INVESTIGACION OCEANOGRAFICA

Según algunas opiniones autorizadas la situación actual de la investigación oceanográfica se halla en una fase incipiente y prometedora, comparable a la que existía a principios del pasado siglo para los naturalistas después de la expedición del «Beagle» (1831-36) en la que intervinieron DARWIN y HUMBOLDT, cuyos frutos se derivaron del empleo de instrumental óptico, papel y lápiz, complementados con el correspondiente derroche de genialidad.

Al igual que en otras áreas del conocimiento y de la tecnología, el mayor motor de impulsión del progreso en Oceanografía se deriva, igualmente, del reto constante que plantean la evolución y el progreso de la Humanidad.

Existe hoy en día un razonable optimismo en relación con la posibilidad para el Hombre de poder llegar a conocer los mares y en su capacidad de poder llegar a proponer a la Sociedad soluciones que le permitan ordenar el sistema oceánico, especialmente por lo que se refiere a la zona litoral, así como para llegar a poder explotar los múltiples recursos marinos, garantizando la conservación y el mantenimiento de la calidad imprescindible de esa gran reserva líquida, constituida por un fluido tan vital para el Hombre, cual es el agua. La inobservancia de unas mínimas normas, o la ignorancia de lo que el Hombre debe saber en relación con el Océano, nos conducirían a una catástrofe tan absurda como irreversible, que es perfectamente definible, previsible y evitable.

EXPLOTACION DE RECURSOS MARINOS: REALIDADES Y PERSPECTIVAS

Durante su ya larga historia, el Hombre ha centrado de modo fundamental y por razones obvias su atención utilitaria de modo preferente en la explotación de los recursos naturales que le ha brindado la madre Tierra, por razones fundamentales de inmediatez y asequibilidad. Los recursos de la Tierra, sin embargo, no han dejado de resentirse a tantos siglos de explotación indiscriminada e inmisericorde, especialmente a partir de la instauración de la Revolución Industrial a mediados del S. XVIII y, de modo particularísimo, en lo que ya va transcurrido del presente siglo. Como resultado, la cantidad y calidad de lo que la Tierra puede hoy ofrecer a una población humana que crece con rapidez — actualmente ya rebasa los 5.000 millones de habitantes— y que, en buena parte, se hace progresivamente consumista e irracionalmente irresponsable frente al carácter limitado de sus recursos, se deteriora con rapidez, obligando al Hombre a plantearse la explotación de nuevas y casi inagotables fuentes de nuevos recursos, que podrá obtener del Océano, cuando su desarrollo científico y tecnológico se lo permita. De ahí el creciente interés asociado con la promoción de la Oceanografía.

Dada la complejidad y extensión del tema, me limitaré a exponer unas breves consideraciones sobre algunos aspectos importantes de las posibilidades de obtención de recursos por el hombre, de índole diversa, a partir del Mar.

a) Minería marina

El Hombre puede obtener grandes cantidades de materias primas inorgánicas, combustibles, metales estratégicos y fertilizantes a partir del Mar, mediante la extracción y beneficio de numerosas sustancias y materiales presentes en disolución en el agua marina, acumuladas en depósitos en las plataformas continentales, o en los sedimentos depositados sobre los fondos oceánicos.

De esta forma obtiene ya cloruro potásico (fertilizante), magnesio (metal; óxidos refractarios), bromo, cloruro sódico en grandes cantidades (materia prima fundamental para la obtención de grandes cantidades de carbonato sódico, bicarbonato sódico, sosa cáustica, cloro, sodio metal, hipoclorito sódico, cloratos, etc.). En un futuro no muy lejano podrá obtener diversos metales tecnológicos y estratégicos a partir del agua marina, cuando sea capaz de desarrollar métodos de preconcentración, separación y beneficio adecuados, de alta eficacia y bajo costo económico.

A partir de las plataformas continentales obtiene ya el Hombre importantes cantidades de petróleo, gas natural, azufre, torio, oro, diamantes, estaño, hierro, titanio y cromo, sea mediante perforaciones, o mediante el beneficio de arenas, placeres y depósitos aluviales en aguas poco profundas.

En el momento en que el Hombre sea capaz de desarrollar una tecnología adecuada y económicamente competitiva, que le permita beneficiar los sedimentos de los fondos oceánicos, descendiendo a algunos millares de metros, estará en condiciones de disponer de inmensas cantidades de metales pesados diversos a

partir de nódulos, en forma de patata, que contienen hasta un 25-30% de Mn, hasta un 1% de Cu, Co y Ni, cantidades menores de Mo, V, Zn, Zr, Al y cantidades de fósforo (fosforita) que llegan hasta un 30%. Dichos nódulos constituyen fuentes renovables de tales elementos, ya que su formación tiene lugar a un ritmo, que supera a la tasa del consumo mundial. Ya en la actualidad se están beneficiando en algunos países tales nódulos, operando en aguas poco profundas.

Concretamente en España, en el año 1975 se obtuvieron a partir del NaCl como materia prima disuelta en el agua marina unas 500 Tm de Br_2 , 25.000 Tm de NaHCO_3 , 500.000 Tm de Na_2CO_3 , 500.000 Tm de NaOH, 500.000 Tm de Cl_2 y 300 Tm de Na metal, aproximadamente, en conexión con la aplicación de los métodos Solvay y electrolíticos.

Presenta un interés anécdótico-histórico en este contexto el intento de HABER de recuperar oro de las aguas marinas para hacer frente a las grandes reparaciones bélicas que Alemania tuvo que afrontar después de la Primera Guerra Mundial, empeño que fracasó debido a la baja concentración de dicho elemento en tales aguas (10 ppb-0,01 ppb). Sin embargo, existen fundadas esperanzas de poder llegar a beneficiar a partir de aguas marinas el uranio, presente en las mismas en concentraciones del orden de 1-3 ppb, cuyo contenido total en el Océano se estima en unos 4.500 millones de Tm y en unos 150 millones de Tm considerando una profundidad marina hasta los 100 metros. Dicha recuperación ya resulta hoy técnicamente posible, si bien el precio del uranio así obtenido resulta a un costo superior en unas 400 veces al precio vigente para dicho material, de especial significación energética y estratégica.

b) Alimentación

Las capturas tradicionales de pesca se van mostrando progresivamente insuficientes para alimentar a una población mundial que crece aceleradamente, como consecuencia, tanto de la limitada capacidad productora del Océano, como de los frecuentes abusos incontrolados en la captura de pescados, de donde se deriva la necesidad de potenciar la producción pesquera mediante el establecimiento y observancia de normativas adecuadas, así como mediante la puesta en juego de nuevos tipos de explotaciones, por ejemplo, a través del desarrollo de la acuicultura, considerablemente desarrollada ya en algunos países como Japón.

Concretamente España es uno de los países más significados en el consumo de pescado como dieta proteínica (unos 34 kg. por habitante y año), calculándose que para el año 1990 precisará de unos 2 millones de Tm de capturas, ascendiendo la capacidad pesquera prevista para tal fecha a 1,3 millones de Tm, lo que implicará un déficit de unas 700.000 Tm de pescado. Dicho déficit deberá ser enjugado mediante las correspondientes importaciones, piscifactorías, etc.

En relación con el desarrollo de piscifactorías presenta perspectivas especialmente prometedoras la Bahía de Cádiz, en la que existen unas 150 salinas abandonadas, cuya superficie asciende a unas 8.000 Has. Existen ya inversiones experimentales en esta zona, cuya productividad anual se estima en unos 75 kg.

de pescado por Ha y año, que se espera pueda llegar a incrementarse en un factor de seis veces en próximos años hasta conseguir alcanzar una rentabilidad de unas 100.000 ptas. por Ha y año (sobre la base de un precio de unas 250 ptas./kg. de pescado).

En general, las perspectivas que ofrece la acuicultura en España son esperanzadoras, lo que supondrá conseguir aprovechar recursos hoy abandonados, creación de riqueza y de puestos de trabajo, aparte de paliar en alguna medida el déficit de pesca previsto para un próximo futuro.

Otra posible e importante fuente de proteínas las constituye para un futuro próximo igualmente el cultivo de ciertos tipos de algas marinas, otra forma de potenciación de la acuicultura, en relación con la alimentación de animales y personas. Debe tenerse bien presente, a estos efectos, que el rendimiento potencial de una hectárea marina se estima superior en unas 10 veces al de una Ha terrestre.

c) Microorganismos y algas

Un futuro especialmente prometedor se vaticina para el cultivo y explotación de determinados microorganismos y algas, aparte de la ya mencionada acuicultura con fines alimenticios.

Como es sabido, muchas de estas especies presentan una especial capacidad para efectuar la concentración de elementos valiosos a partir del agua marina, como es el caso para el iodo, Fe, Cu, Mo y U, que ya constituyen la base de algunos procedimientos técnicos de explotación de recursos marinos.

Existen de 20 a 30 mil especies de algas marinas, muchas de las cuales ya han sido objeto de utilización, con fines terapéuticos, en Oriente desde tiempos inmemoriales. El campo de investigación que abre la de la fitoquímica basada en las algas presenta especial interés, tanto en el campo de la fitoterapia, como desde el punto de vista de las aplicaciones técnicas, derivadas del aislamiento de un gran número de nuevos principios activos, que incidirán decisivamente en el campo de los fármacos, vitaminas, antibióticos, alcaloides, ácidos grasos, aminoácidos, enzimas, hormonas, colorantes, cosméticos, emulsionantes, esencias, lípidos heterósidos, flavonoides, etc. Frente a las reducidas limitaciones clásicas del aprovechamiento de las algas, circunscrito poco más que a la extracción de iodo, agar-agar, mucílagos, abonos, carragenatos, alginatos, etc., el campo que se ofrece a la investigación y aplicaciones de las algas en un futuro ya muy próximo, es realmente sorprendente.

d) Potabilización del agua marina

El desarrollo contemporáneo de la industrialización mundial se ve muy directamente amenazado por la limitación que presenta la disponibilidad de agua dulce, que constituye un bien escaso, al que se presta una atención creciente, muy justificada. Como ya se indicó anteriormente, el Hombre se enfrenta con una especie de suplicio de Tántalo, ya que en nuestro planeta existe abundancia de agua dulce, si bien no se halla ubicada debidamente. En consecuencia, resul-

ta imprescindible considerar al agua salobre del mar, disponible en cantidades prácticamente ilimitadas, como una materia prima que hay que tratar adecuada y económicamente para desalinizarla, o para potabilizarla.

Existen dos enfoques clásicos para conseguir tales objetivos, basados, uno, en la separación del agua (técnicas de destilación diversas mediante evaporadores, destilación «flash», empleo de lechos fluidizados, o de energía solar; métodos de congelación; ósmosis inversa, muy prometedora; formación de hidratos y técnicas de extracción) y otro enfoque, basado en la separación de las sales disueltas en el agua (electrodialisis; cambio iónico; depuración química, etc.)

Según el método empleado, se puede conseguir la eliminación prácticamente total de las sales disueltas en el agua, o conseguir llevar a cabo grados de desalinización parcial comprendidos entre 4 a 500 mg/l, frente al contenido nominal inicial del agua marina que asciende a los antes indicados 35.000 mg/l (valor medio) de especies minerales totales disueltas. El método a elegir dependerá, obviamente, de la finalidad de empleo para el agua desalinizada, del volumen requerido de la misma y del costo unitario del proceso elegido por metro cúbico de agua tratada.

Termodinámicamente resulta más económico el segundo tipo de métodos citado (separación de sales), si bien, en la práctica, por razones extraenergéticas diversas, resultan más rentables los métodos basados en la separación del agua.

Naturalmente, existen criterios prioritarios (p. e., suministros de agua potable a poblaciones próximas a zonas desérticas, carentes de fuentes de agua potable), que obligan a considerar los aspectos económicos en un plano secundario. No debe perderse de vista el hecho de que la carencia de agua, en cantidad y de calidad adecuadas, constituye la principal causa de la enorme mortalidad típica de los países del Tercer Mundo.

Si bien en un contexto aún puramente especulativo, se ha considerado ya incluso la posibilidad de proceder al remolque de grandes «icebergs» desde la Antártida hasta las latitudes necesitadas apropiadas, estimándose que en un traslado de tal tipo hasta Australia llegaría aproximadamente hasta un 30% de la masa del «iceberg» inicial a su destino y que el agua dulce obtenida del mismo costaría solo un 10% del precio actual del agua obtenida actualmente mediante instalaciones potabilizadoras y de desalación del agua marina.

e) Energía marina

La potencialidad energética del Océano resulta prácticamente ilimitada, en relación con las necesidades del Hombre, si bien existen aún limitaciones fundamentales que impiden su aplicación.

Con independencia de los problemas tecnológicos que aún presenta la fusión nuclear controlada del hidrógeno, que se considera como la más prometedora fuente de energía «limpia» en un futuro no muy lejano, que permitirá clausurar la totalidad de los actuales reactores nucleares, basados en la fisión del uranio, intrínsecamente peligrosos e indeseables, fundamentalmente por el problema que plantea la protección contra la radiación y la eliminación de sus residuos radiactivos, existen diversas posibilidades de aprovechamiento de la ener-

gía almacenada en el Océano, cuya adecuada explotación por el Hombre está supeditada a la implantación de nuevos progresos tecnológicos.

Una idea de la magnitud del inmenso reservorio energético que es el mar se obtiene si se considera que una corriente marina de 200 km. de frente, 0,5 km de espesor, que se traslade a una velocidad de 2 km/hr. a través de un gradiente total de temperatura de 20°C, equivalente a un caudal líquido de 25 millas cúbicas/hr, transporta una energía equivalente a 175 millones de Tm. de carbón. Todo el carbón extraído anualmente en el mundo no bastaría para mantener este suministro energético más allá de 12 hrs.

Desgraciadamente, el segundo principio de termodinámica impide hacer realidad tan inmensa potencialidad energética, como consecuencia de la degradación entrópica de la energía, obtenible utilizando diferencias de altura de unos pocos metros —en relación con las mareas— y gradientes térmicos de pocas decenas de grados —en relación con las capas superficiales y profundas de las aguas marinas—.

De hecho, el aprovechamiento mecánico de la inmensa energía asociada con las mareas ofrece pocas perspectivas del aprovechamiento eficaz de la energía marina. Muchas mejores perspectivas ofrece, en cambio, prescindiendo de aspectos tecnológicos y económicos aún por desarrollar y perfeccionar en grado considerable, el así denominado «cosechado» de la energía del mar, basado en la utilización de gradientes térmicos de unos 30°C, en zonas tropicales, utilizando ingeniosas máquinas térmicas que operan sacando partido de la diferencia de temperatura existente entre la superficie marina (unos 25°C) y la que existe a unos 500 m de profundidad (unos 5°C), utilizando amoníaco líquido como sustancia más apropiada en un circuito de evaporación-condensación, ya que su punto de ebullición es de -33°C. Existen instalaciones experimentales de este tipo en Hawai y Japón, cuyas turbinas suministran ya potencias comprendidas entre 50 kw y 1 Mw. Además, la O.S.E.A. (Oceanic Sea Energy Association) tiene en proyecto la construcción de una de tales centrales en Puerto Rico, capaz de suministrar una potencia de 40 Mw, que ya constituye una fuente primaria de suministro energético muy considerable.

ORDENACION DEL OCEANO: ASPECTOS JURIDICOS INTERNACIONALES

El Océano constituye un bien común de la Humanidad, cuyo uso, disfrute y aprovechamiento requiere establecer numerosas y muy complejas normativas, que es preciso sean objeto de una aceptación y cumplimiento generalizados. Sin embargo, tales normativas están supeditadas a numerosos problemas de derecho internacional, precisando, además, de actualizaciones frecuentes periódicas, que tropiezan con numerosas reservas y dificultades para su general aceptación.

Las premisas-base para conseguir la adopción de acuerdos y limitaciones, en relación con los medios subacuáticos litorales y de los fondos marinos en alta mar, se tienen que basar fundamentalmente en:

- no afectar a los intereses de otros países.
- no obstaculizar vías de transporte marítimo por las rutas óptimas.
- no obstaculizar la obtención de los recursos marinos.

Las razones fundamentales que justifican la revisión de acuerdos y normativas internacionales referentes al mar se basan, esencialmente, en los siguientes factores:

- el gran desarrollo tecnológico (que implica el aprovechamiento de nuevos recursos marinos) que puede incidir sobre la modificación del «status» de soberanía de las aguas jurisdiccionales.
- la presumible implantación de instalaciones y empresas subacuáticas en un futuro próximo.
- problemas de tipo ecológico y relacionados con una contaminación creciente de las aguas marinas.
- abusos en las capturas de biorrecursos en ciertas zonas del Océano.

Especial interés presenta el problema de la delimitación de aguas jurisdiccionales en zonas de gran interés económico.

Las aguas litorales se consideran desde antaño parte del territorio nacional y, en consecuencia, se ha instaurado la denominación de «mar territorial». En 1960 se fijó un límite para dichas aguas de 12 millas, que fue aceptado por unos 100 países. Sin embargo, para los países en vías de desarrollo se les reconoció el derecho de establecer zonas económicas de hasta 200 millas, con derechos soberanos en relación con la explotación de riquezas minerales y de biorrecursos totales, si bien con el compromiso de permitir a otros estados la captura de biorrecursos en los casos en que ellos mismos no sean capaces de su explotación total, aplicándose dicha concesión exclusivamente al porcentaje de explotación potencial no utilizado por dichos países.

Sin embargo, algunos de tales países han ampliado el concepto de las zonas económicas a la consideración de aguas jurisdiccionales, es decir, de soberanía total, sin ningún tipo de restricción. Las consecuencias que se derivarían de la aceptación de tales puntos de vista serían muy graves, ya que, en tal caso, el 40% de la superficie oceánica mundial dejaría de ser mar abierto, se reduciría ostensiblemente la zona libre para vuelos y algunos mares (p.e., el Mar del Norte, Mar de las Antillas y el Mar Mediterráneo quedarían repartidos íntegramente entre los estados ribereños.

De hecho ya se han planteado y se siguen planteando numerosos conflictos entre naciones en relación con este punto (p.e., entre China-Japón, Japón-Corea del Sur, Inglaterra-Francia, Venezuela-Colombia, Irak-Irán, Nigeria-Camerún, Chile-Argentina, Grecia-Turquía, etc.).

Existen, además, otros problemas internacionales relacionados específicamente con los estrechos y las aguas jurisdiccionales, especialmente por lo que se refiere a los estrechos típicamente considerados internacionales (Paso de Calais, Canal de la Mancha, Gibraltar, Ormuz, Malaca, Sonda, Behring, etc.), algunos de los cuales constituyen arterias fundamentales para la navegación internacional (p.e., se estima en 400.000 barcos anuales el tráfico que circula a través del Paso de Calais, o el Canal de la Mancha, comparativamente con el caso típico de un estrecho regional, como es el de los Dardanelos, cuyo tráfico se estima

en unos 20.000 buques/año). Evidentemente, si se estableciese en tales casos el concepto de mar territorial de 12 millas, muchos de tales estrechos quedarían totalmente cerrados.

Las propuestas de algunos países, en sentido contrario, llegar a proponer el «status» de «mare apertum» para los estrechos, lo que implicaría la plena libertad de navegación y pesca, el tendido de cables submarinos y tuberías y la realización de vuelos a través de los mismos con entera libertad, por parte de cualquier país.

Otros estados proponen como alternativa el régimen de «paso pacífico», la creación de «corredores» de mar abierto en la parte central de los estrechos internacionales, etc., estableciendo diversas limitaciones y garantías relacionadas con contingencias bélicas, maniobras militares, trabajos hidrográficos, etc.

Desde la creación de la O.N.U. se han celebrado numerosas reuniones y conferencias, tendentes a elaborar normativas y establecer convenios internacionales en relación con problemas típicamente jurisdiccionales marinos que plantean especiales riesgos de litigios contenciosos, de tentación de apropiaciones, amenazas bélicas y desequilibrios políticos, acerca de cuestiones relacionadas con:

- islas (archipiélagos, islas «nuevas», islas «abandonadas», etc.)
- utilización de fondos marinos en alta mar (realización de obras e instalaciones).
- investigaciones oceanográficas.
- ensayos y explosiones nucleares submarinas.
- problemas relacionados con la ecología y la contaminación (navegación de buques propulsados con energía nuclear, abandono de buques hundidos recuperables, vertidos químicos fluviales, etc.)
- desnuclearización de los fondos marinos.
- prohibición de medios de acción sobre el entorno natural con fines bélicos (guerra meteorológica), p.e.)

Nada tiene de extraño, a la vista de tan compleja y variada temática oceánica, de alcance internacional, que el progreso del ordenamiento jurídico del Océano avance con lentitud y a través de toda clase de dificultades relacionadas con los derechos, fines y aptencias de las diferentes naciones.

CONCLUSIONES

El Océano es demasiado importante como para ser objeto de ignorancia por parte del Hombre.

La extensión, diversidad y complejidad del Océano requieren que el estudio del mismo sea enfocado como una empresa internacional, coordinada, interdisciplinar y multidisciplinar por antonomasia, considerando las características trascendentales que para el Hombre representa el macrosistema polifásico y dinámicamente interactivo constituido por el trinomio TIERRA-MAR-AIRE.

Presumiblemente, el S. XXI será decisivo para la incorporación de recursos marinos, no tradicionales, a la vida económica de la Humanidad.

Teniendo en cuenta que el Mar no da nada gratis, resulta imprescindible saber más sobre el mismo, desarrollar nuevas tecnologías, preparar cuadros técnicos adecuados para las nuevas empresas que se avecinan y, teniendo en cuenta la rapidez con que crece la compleja problemática humana relacionada con la imparable necesidad de disponer de nuevos recursos alimenticios y energéticos, se precisa afrontar un sinfín de nuevos desafíos científicos y tecnológicos con la mayor urgencia. No debe perderse de vista el hecho de que la actual generación responde con su responsabilidad y previsión ante la sociedad futura, que ha de contar —entre otros recursos adicionales— de modo muy destacado y fundamental con el Océano mundial.

El Océano, sigue siendo inmenso y pródigo en misterios; sin embargo, ya ha dejado de constituir un ente infinito e inconmensurable para el Hombre, y comienza a ser conocido de modo aceptable.

El Océano constituye un patrimonio universal, prácticamente inagotable y continuamente renovable que es preciso conocer, aprovechar y cuidar a través de un esfuerzo cooperativo mundial, basado en el establecimiento y aceptación de complejas y variadas normativas y convenios internacionales, que ordenen adecuadamente la actividad del Hombre en relación con el Océano.

BIBLIOGRAFIA

- «El mar, un reto para los científicos», A.E.C., Jornadas de Estudio, 1981.
- REVELLE, R., «Los Océanos, la Ciencia y el Hombre», *Impacto* 14, 229-83 (1964).
- SPURGEON, D., «El desarrollo de la Oceanografía en los últimos 25 años», *Fol. Human.* 24, 419-22 (1986).
- BALLESTER i NOLLA, «Oceanografía y Sociedad», *Arbor* 118, 21-31 (1984).
- BEHRMAN, D., «Consecuencias futuras del efecto de invernadero», *Fol. Human.* 21, 207 (1983).
- GOLDBERG, E.D., «Chemists and the Oceans», *Chymia* 6, 162-79 (1960).
- LOPEZ RUIZ, J., «Química Marina», *Las Ciencias* 43, 186-91 (1978).
- SILLEN, L. G., «How has sea water got its present composition?», *Svensk. Kem. Tidsk.* 75, 161-77 (1963).
- SILLEN, L.G., «Oxidation state of Earth's ocean and atmosphere», *Ark. Kem.* 24, 431-56 (1965).
- SILLEN, L.G., «How have sea water and air got their actual composition?», *Chem. Brit.* 3, 291-97 (1967).
- SILLEN, L.G., «The ocean as a chemical system», *Science* 156, 1189-97 (1967).
- BURKE, T., «El más valioso de los recursos: El Agua», *Fol. Human.* 20, 47-50 (1982).
- LAND, T., «Desalinizar el agua del mar es económicamente viable», *Fol. Human.* 23, 425-28 (1985).
- CANGA RODRIGUEZ, C., «La Química en el Antiguo Testamento», *Quim. Ind.* 18, 13-15 (1972).
- VIAN ORTUÑO, A., «Introducción a la Química Industrial», Alhambra (Madrid), 1980.
- RAFOLS ROVIRA, J.M., «El agua del mar, fuente de materias primas para la industria química», *Acta II Seminario de Química Marina* 39-77, Cádiz 1984.
- COSTA NOVELLA, E., «Los organismos unicelulares como fuentes de proteínas», *Real Acad. Nacional de Medicina*, Madrid 1974.
- CABO TORRES, J., «Las plantas medicinales en la terapéutica actual», Universidad de Granada, 1984.
- HERRERO LOPEZ, M.^a C., «Las microalgas marinas como una nueva fuente de proteínas, vitaminas y minerales», Tesis Doctoral, Santiago de Compostela, 1985.
- ABALDE ALONSO, J.E., «Cultivo de la microalga marina *Dunaliella tertiolecta* con diferentes fuentes de nitrógeno. Potencial obtención de compuestos útiles», Tesis Doctoral, Santiago de Compostela, 1986.
- «Cultivos marinos en la provincia de Cádiz», *Inst. Invest. Pesqueras (CSIC)*, Cádiz, 1978.
- IRIBARNE, M., «Para cosechar la energía de los océanos», *Fol. Human.* 20, 701-03 (1982).
- PASCHALL, J., «La energía que llegó del mar», *Perfil* 15-18 (1986).
- STEINERT, H., «El calor del mar, fuente inagotable de energía», *Fol. Human.* 19, 415-17 (1981).
- HAGGIN, J., «Ocean thermal energy conversion experiment slated for Hawaii», *Chem. Eng. News* 64 (6), 24-26 (1986).
- PENNEY, T.R., BHARATHAN, D., «Energía extraída del Mar», *Invest. Ciencia* 126, 58-64 (1987).

TRABAJOS PRESENTADOS

DEGRADACION DE TENSIOACTIVOS ANIONICOS EN AGUA DE MAR EN PRESENCIA DE SEDIMENTOS MARINOS

J. M. Quiroga Alonso; D. Sales Márquez

Dpto. Química Técnica.

Facultad de Ciencias de Cádiz.

RESUMEN

El uso creciente de detergentes ha ocasionado que en determinadas áreas costeras, con escasa renovación de sus aguas, se alcancen valores de concentraciones de materia activa análogos a los encontrados en las aguas continentales, con el consiguiente peligro para la flora y la fauna de la zona.

En el presente trabajo se resumen los estudios realizados sobre la degradación de un dodecil-benceno-sulfonato sódico, cadena lineal, tanto en agua de mar como en agua en presencia de sedimentos, correspondientes a distintos puntos de la Bahía de Cádiz. Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto la influencia del sustrato sedimentario en los procesos de degradación del tensioactivo.

SUMMARY

The increasing use of the detergents has moved that, in determinate coastal zones with small renovation of their waters, levels of surfactant matter analogous to that fourided in continental waters are attained. This suppose a great hazardous for the faune present into the waters.

In this woork the studies realised about degradation of one dodecyl-benzene-sulfonate, of li-linear chain, so in sea water as with sediments corresponding to several places of the Bay of Cádiz, are shown. With the results obtained it has been posible to study the influence of the sedimentary substrate on the process degradation of the surfactant.

INTRODUCCION.

La bibliografía existente sobre las aguas de la Bahía de Cádiz es bastante abundante. Esta información va desde la determinación de distintos parámetros físico-químicos (1-2) y microbiológicos (3) hasta la acumulación de distintos me-

tales pesados sobre los organismos marinos (4-5), pasando por aspectos relativos a la degradación de tensioactivos vertidos por efluentes urbanos en las aguas de la Bahía (6).

Sin embargo, la bibliografía sobre los sedimentos de la Bahía de Cádiz es muy reciente (7-8), y se refiere fundamentalmente a la distribución granulométrica de algunos puntos, así como a la determinación de los niveles de contaminación de sedimentos por metales pesados, materia orgánica, etc.

Estudios de contaminación de sedimentos por agentes tensioactivos no han sido realizados a pesar de su importancia, pues no hay que olvidar que los sedimentos constituyen el sustrato donde se desarrollan algunos de los eslabones de las cadenas alimentarias de las especies marinas.

En el presente trabajo, se ha abordado la influencia que tienen los distintos tipos de sedimentos receptores de los vertidos residuales sobre la degradación de un dodecil-benceno-sulfonato (LAS) en aguas de mar, comparándose los resultados obtenidos con los que se producen en ensayos en los que no existen sedimentos.

MATERIAL Y METODOS

El método de ensayo de biodegradación utilizado ha sido similar al «test de agua de río» (9), y aparece descrito en la bibliografía (10). El sistema de control utilizado para seguir la degradación de la materia tensioactiva aniónica ha sido una modificación del método del Azul de Metileno de Abbot (11), habiéndose comprobado su concordancia con éste.

La recuperación de la materia tensioactiva presente en el sedimento, se realizó según un método puesto a punto por los mismos autores y descrito en un trabajo anterior (10).

El tensioactivo utilizado ha sido el dodecil-benceno-sulfonato sódico, cadena lineal, con un contenido en materia activa del 90,3% y fue suministrado por el Laboratorio Central de la Dirección General de Aduanas, por ser el que forma parte de más del 80% de la materia activa de los detergentes comerciales.

Los sedimentos utilizados en los ensayos realizados son representativos de los que pueden encontrarse en gran parte de la Bahía (fig. 1). Han sido caracterizados desde el punto de vista físico-químico por la determinación de su distribución granulométrica, pérdidas de peso a 110 y 450° C, contenido en materia orgánica (C y N orgánico), fosfatos y diversos metales pesados, así como recuento de microorganismos aerobios y anaerobios totales.

El agua de mar utilizada para la realización de las experiencias, procedía de un brazo de mar anexo a la Bahía de Cádiz denominado Río San Pedro (fig. 1), al objeto de no introducir más variables. Las características del agua y sedimento se indican en la tabla I.

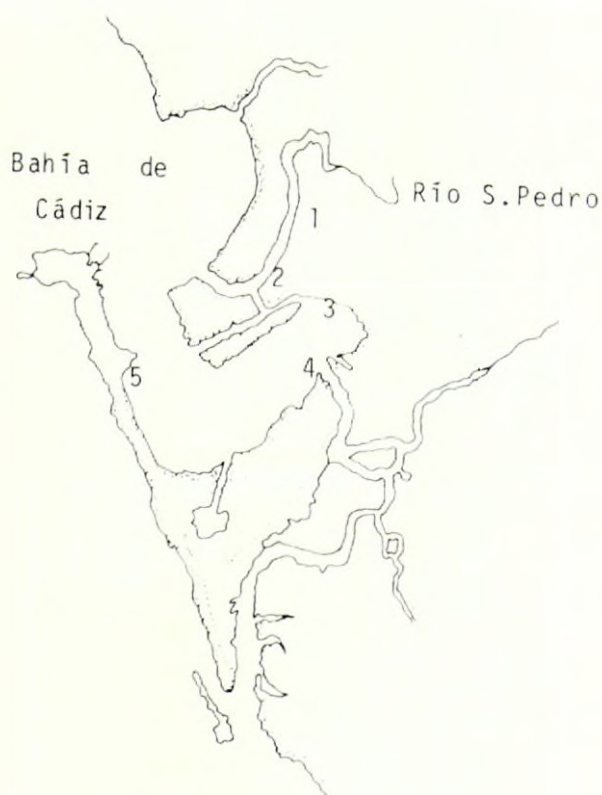


FIG. 1.— Lugares de procedencia de los sedimentos utilizados.

TABLA I

Características del agua de mar.

pH	8.10M. ^a Ten. anió (μ g-DSNA/l)	90
Salinidad (‰)	33.8 O.D. (p.p.m.)	7.6

Características de los sedimentos

SEDIMENTO	1	2	3	4	5
Tipo de sustrato	Arcilla	Lehm arc.	Leh. arc.	Arcilla	Lehm aren.
Humedad (%)	52.23	23.20	46.50	36.32	13.78
Pérdidas a 450°C (%)	8.72	9.76	7.85	13.48	6.68
C. Orgánico (%)	2.25	0.47	0.98	1.51	0.45
N. Orgánico (%)	0.20	0.04	0.13	0.15	0.87
M. ^a Ten. (μ g-DSNa/g de sedimento seco)	22.0	4.0	1210.0	28.0	324.5
Mn (p.p.m.)	229	518	201	342	286
Pb (p.p.m.)	41	72	82	82	36
Cu (p.p.m.)	25	20	48	47	26

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla II se recogen los resultados obtenidos de la degradación del tensioactivo utilizado, tanto para los ensayos realizados con agua de mar en presencia de sedimento, como para el ensayo realizado con agua de mar exclusivamente, expresándose estos valores como porcentaje de tensioactivo degradado en función del tiempo.

Se aprecia en la tabla que solamente en el caso del sedimento 2 y en el agua sin sedimento se supera el 90% de degradación legislado antes de los 21 días de ensayo. No obstante, si se comparan la evolución de la degradación, se observa que la incorporación del sedimento al agua hace que el proceso de degradación se efectúe más rápidamente. Esta mejora en el proceso de degradación al incorporar sedimentos debe estar relacionada con la propia naturaleza de estos materiales y también con la considerable carga bacteriana que aportan los mismos. Por otra parte, la preponderancia de la fracción arcillosa en este tipo de sedimentos hace que éste tenga una gran superficie específica, por lo que debe darse un proceso de absorción del tensioactivo que facilitaría la acción de degradación microbiana.

En el caso de los demás sedimentos, los bajos porcentajes de degradación alcanzados se pueden explicar por las siguientes razones. Para los casos de los sedimentos 3 y 5 es consecuencia de la elevada cantidad de tensioactivo presente inicialmente en el sedimento (sobre todo en el sedimento 3), lo que motiva que la cantidad relativa (C/C_0) de tensioactivo residual sea pequeña durante todo el ensayo, a pesar de que la tasa promedio de degradación sea la más elevada. (tabla III).

En el caso del sedimento 1, su comportamiento puede atribuirse a las especiales características ambientales de su lugar de procedencia, con valores del potencial red-ox del orden de -400 mV lo que determina que al ser las condiciones fuertemente anóxicas, la degradación del tensioactivo deba realizarse fundamentalmente por microorganismos anaerobios facultativos; esto justificaría la reducida tasa promedio de degradación encontrada en este ensayo y el hecho de que hasta los 15 días del inicio del ensayo no se alcance el 10% de degradación.

TABLA II

Porcentajes de degradación para los ensayos realizados en agua de mar y en agua de mar en presencia de los distintos sedimentos utilizados.

SEDIMENTO	1	3	5	7	9	11	15	21	(DIAS)
1	0.3	2.6	5.4	7.8	9.2	9.6	10.6	18.7	
2	1.8	10.1	44.0	73.0	90.0	95.0	96.2	96.4	
3	0.9	3.4	9.3	13.2	16.0	17.0	19.8	21.7	
4	1.5	21.0	42.6	52.3	57.6	58.3	63.0	67.1	
5	1.5	4.2	11.5	22.5	30.1	36.5	42.4	48.0	
Agua sin sedimento	4.0	12.6	31.3	38.2	45.0	66.7	90.3	95.3	

TABLA III

Tasa promedio diaria de degradación (T.P.D. a 21 días) y N.^o colonias iniciales

SEDIMENTO	1	2	3	4	5	Agua sin sedimento
Cantidad LAS a degradar en microgramos	2000	2000	33000	2500	9600	520
T.P.D. (μ g/día)	14	126	377	93	214	25
Col/ml)10 ⁻³ Aer. Iniciales	300	100	3350	1375	1250	8000
Col/ml) Anaer.10 ⁻³ Iniciales	170	30	1400	360	310	—

Los valores más elevados de las tasas promedio de degradación se han registrado, como vemos en la tabla III, para los sedimentos 2, 3 y 5, como consecuencia posiblemente de una mejor adaptación de la flora bacteriana a este tipo de sustrato. Los valores más bajos encontrados para dichas tasas, se registraron para el sedimento 1 por la razón indicada anteriormente y por poseer además cantidades relativamente elevadas de materia orgánica de origen fitoplanctónico fácilmente degradable.

El diagrama de barras de la figura 2 muestra los resultados obtenidos para el recuento de microorganismos aerobios. En líneas generales se observa para los sedimentos 2 y 4, y para los ensayos con agua de mar exclusivamente, una fase de adaptación de las bacterias al nuevo sustrato, fase cuya duración es de 4 a 6 días; una fase de aumento exponencial en el crecimiento de microorganismos que coincide con el aumento de la velocidad de degradación y una tercera fase de decrecimiento en la que habría una concentración residual de sustrato, que tendería asintóticamente a cero y que coincide con un estacionamiento en el crecimiento de microorganismos. Para los sedimentos 1, 3 y 5 no se observa esta tendencia. Para los dos primeros (1 y 3) como consecuencia posiblemente del elevado número de microorganismos inicialmente presente en los mismos; para el sedimento 5 se observa una brusca disminución de la carga bacteriana en los primeros días de ensayo, lo cual podría estar relacionado con la adaptación al nuevo sustrato de una flora bacteriana que asimilaba gran cantidad de materia orgánica fácilmente degradable, procedente de un efluente urbano situado en sus proximidades.

CONCLUSIONES

Como conclusiones finales podemos indicar que las características iniciales del sedimento (concentración inicial en materia tensioactiva, proximidad a los puntos de vertidos, condiciones físico-químicas del fondo y granulometría de éste) condiciona en gran medida el porcentaje de degradación alcanzado.

En segundo lugar se ha encontrado que la degradación está favorecida, cuando ésta tiene lugar en agua de mar que está en contacto con sedimentos marinos.

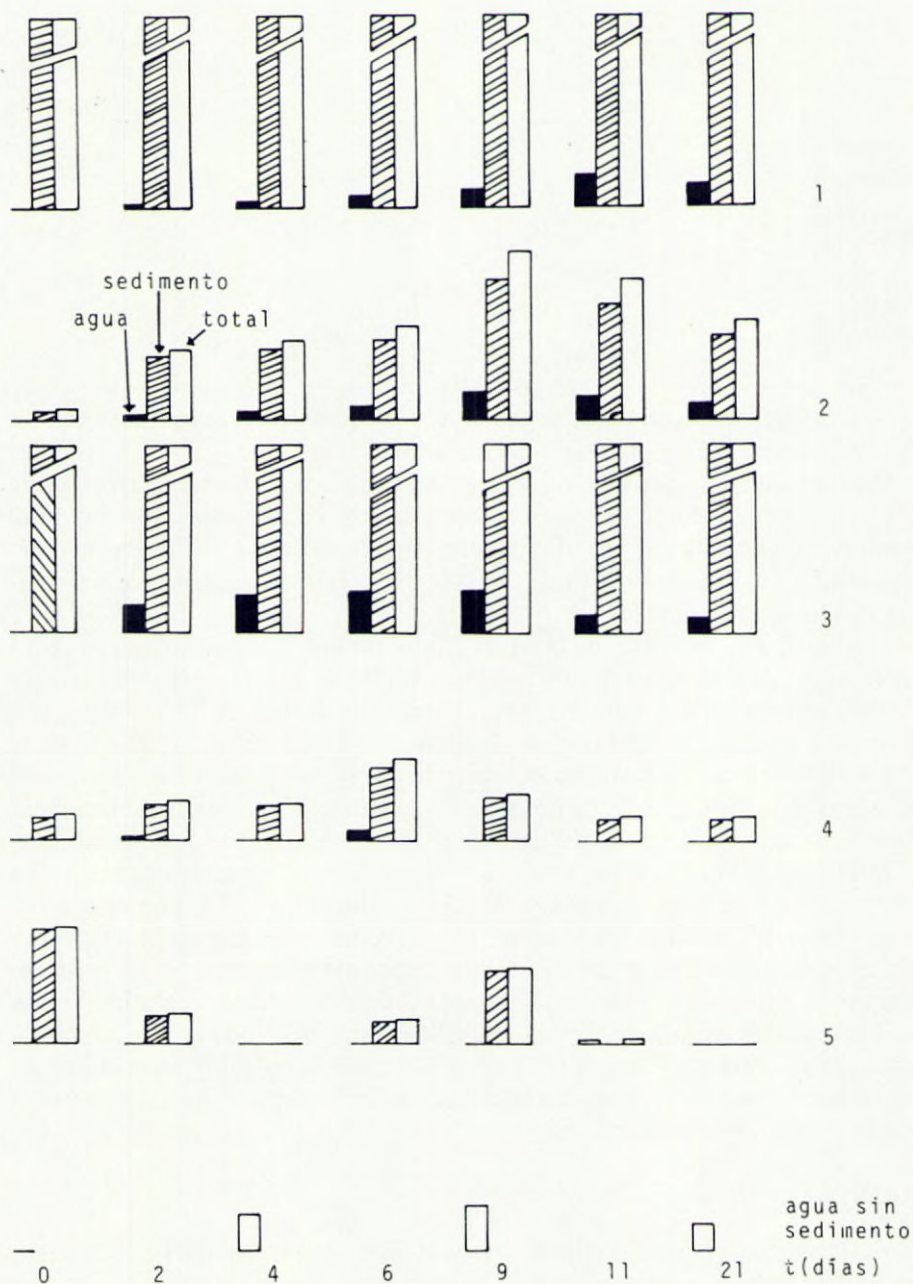


FIG. 2.— Evolución del número de colonias aerobias durante los ensayos de biodegradación.

BIBLIOGRAFIA

- 1.— SALES, D.; FLORES, V.; Ing. Qui., 123, 71-76 (1979)
- 2.— SALES, D.; FLORES, V.; Ing. Qui., 125, 105-109 (1979).
- 3.— ESTABLER, R.; LUBIAN, L.; Inv. Pesq., 47 (1), 39-57 (1983).
- 4.— ESTABLER, R.; Inv. Pesq., 33, 335-343 (1969).
- 5.— ESTABLER, R.; Inv. Pesq., 38 (2), 371-381 (1974).
- 6.— SALES, D.; Serv. Pública. Univer. de Sevilla (1980).
- 7.— GOMEZ, A. ESTABLER, R.; Mar Pollut. Bull., 15, 307-310 (1984).
- 8.— ESTABLER, R.; Inv. Pesq. 48 (2), 285-301 (1984).
- 9.— SWISHER, R.D.; «Surfactant Biodegradation». Marcel-Dekker, N. Y (1970).
- 10.— ABBOT, D.C.; Analyst, 87, 286-93 (1962).

CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS EN AGUAS, SEDIMENTOS Y TRES ESPECIES ANIMALES (*Crassostrea angulata*, *Dicentrarchus labrax* y *Mugil auratus*) DE LOS ESTUARIOS DE LOS RIOS BARBATE Y GUADALQUIVIR

R. Cerdón, F. Cabrera

y P. de Arambarri

Centro de Edafología y Biología Aplicada del

Cuarto. C.S.I.C. Apartado 1052.

1080 Sevilla

RESUMEN

Los niveles medios de Fe, Cu, Mn, Zn, Pb y Ni fueron muy similares en las aguas de ambos estuarios, mientras que en los sedimentos eran superiores en el del Guadalquivir.

En ostión (*Crassostrea angulata*), lubina (*Dicentrarchus labrax*) y lisa (*Mugil auratus*) las determinaciones de Fe, Cu, Mn y Zn mostraron que las concentraciones medias de Cu en ostiones e higados de lubinas y lisas eran mayores en los especímenes del Guadalquivir. Diferencias en el mismo sentido se encontraron para el Zn en los ostiones y para el Fe y Zn en los higados de lisas.

SUMMARY

Waters of both estuaries showed similar contents in Fe, Cu, Mn, Zn, Pb and Ni, but differences were found between the sediments, those from the Guadalquivir estuary being richer.

Determinations of Fe, Cu, Mn and Zn in oyster (*Crassostrea angulata*), european sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and grey mullet (*Mugil auratus*) showed that mean concentration of Cu in oysters and livers of both species were higher in those from the Guadalquivir estuary. The same trend was found for Zn in oysters and for Fe and Zn in liver of grey mullet.

INTRODUCCION

Desde hace años se conoce que en la franja costera comprendida entre la ría de Huelva y la Punta de Rota las concentraciones de Cu y Zn en moluscos

son mayores que entre Rota y la desembocadura del río Barbate, no habiéndose encontrado sin embargo en ninguna de las dos zonas niveles anormales de estos metales en las aguas (1). Se especula con la posibilidad de que la acumulación de estos metales por los moluscos se deba a la incidencia del río Guadalquivir y la ría de Huelva, provocada esta última por la deriva litoral.

Con objeto de estudiar la incidencia del río Guadalquivir sobre la contaminación por metales pesados en su desembocadura, en el presente trabajo se ha analizado el contenido en metales pesados de las aguas, los sedimentos y tres especies animales del estuario de dicho río que se encuentra afectado por importantes vertidos urbanos, mineros, agrícolas, etc. Los resultados se han comparado con los del estuario del Barbate, río solamente afectado por vertidos agrícolas y urbanos de poca importancia.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras de agua y sedimento se tomaron durante el otoño de 1983 y la primavera de 1984 en cuatro puntos de muestreo del estuario del Guadalquivir (1. Salinas de San Carlos, 2. Muelle de Bonanza, 3. La Jara y 4. Corral de Montijo) y en cinco del Barbate (1. Caño Boca Ancha, 2. Pozo Montano, 3. Playa Chica, 4. La Chanca y 5. Cañillo). En el primer muestreo se capturaron en el estuario del Barbate 20 ejemplares de ostión (*Crassostrea angulata*), 12 de lubina (*Dicentrarchus labrax*) y 13 de lisa (*Mugil auratus*), 22, 11 y 10 respectivamente en el del Guadalquivir. En el segundo muestreo se capturaron en el estuario del Barbate 17 ostiones, 16 lubinas y 19 lisas, y 20, 8 y 17 respectivamente en el del Guadalquivir. Las muestras de animales fueron suministradas por PEMARES, Cádiz.

Las muestras de agua se filtraron por filtros Millipore (0,45 μ m). Los metales disueltos y en suspensión se determinaron por absorción atómica en los filtrados y filtros respectivamente siguiendo la metodología de la U.S. EPA (2) que entraña la extracción de los metales con una solución de cloroformo y PDCA.

Las muestras de sedimento se tomaron con tubos de PVC (\varnothing 6 cm), se congelaron a -12°C y se separaron en ellas dos fracciones (0-5 cm y 5-10 cm de profundidad respectivamente). El contenido de metales en los sedimentos se determinó mediante el método de Ritter y col. (3).

El contenido de metales pesados en ostiones e hígados y músculos de lisas y lubinas se determinó por absorción atómica (3, 4, 5).

RESULTADOS

En general en ambos estuarios se observó una disminución de las concentraciones de metales disueltos y en suspensión en las aguas con la salinidad.

Los valores medios de las concentraciones de metales disueltos fueron del mismo orden en ambos estuarios, aunque por lo general algo mayores en el del

Barbate. En cambio los valores medios de las concentraciones de metales en suspensión fueron muy similares en los dos estuarios (Tabla I).

TABLA I
Concentraciones medias de metales pesados disueltos y en suspensión.

		Fe	Cu	Mn mg/l	Zn	Pb	Ni
		Disuelto					
Guadalquivir	Media	0,089	0,011	0,013	0,023	0,006	0,009
	Min.	0,023	0,003	0,005	0,010	0,002	0,007
	Max.	0,250	0,040	0,030	0,035	0,013	0,015
Barbate	Media	0,174	0,009	0,029	0,033	0,008	0,009
	Min.	0,38	0,003	0,004	0,012	0,002	0,005
	Max.	0,444	0,018	0,065	0,049	0,016	0,024
		Suspensión					
Guadalquivir	Media	11,24	0,030	0,223	0,096	0,33	0,033
	Min.	0,22	0,006	0,014	0,012	0,008	0,006
	Max.	48,65	0,113	0,870	0,325	0,087	0,100
Barbate	Media	10,76	0,033	0,227	0,062	0,030	0,035
	Min.	0,44	0,011	0,032	0,022	0,005	0,017
	Max.	43,50	0,071	0,873	0,160	0,086	0,095

No se encontraron grandes diferencias entre los contenidos en metales de los sedimentos tomados en los diferentes puntos de muestreo de cada estuario, si se exceptúan aquellos con textura arenosa cuyas concentraciones de metales eran inferiores a los restantes. Las concentraciones de metales en las dos capas de sedimento estudiadas es bastante homogénea.

Los valores medios de las concentraciones de Cu, Mn, Zn, Pb y Ni en los sedimentos (0-10 cm) del estuario del Guadalquivir son mayores que los correspondientes del Barbate, mientras que la concentración media de Fe es algo mayor en este último (Tabla II). Aplicando el criterio «t», se encontró que las diferencias entre dichos valores son significativas para el Cu ($P < 0,001$), Mn ($P < 0,001$), Zn ($P < 0,01$) y Pb ($P < 0,001$), pero no para el Fe y Ni.

En ninguna de las dos zonas estudiadas se encontraron diferencias claras entre los contenidos de Fe, Cu, Mn y Zn en los especímenes capturados en otoño y primavera.

Habida cuenta de que los individuos capturados en ambas zonas se encontraban en intervalos de peso muy diferentes, se optó por comparar sólo aquellos comprendidos en intervalos comunes de peso.

Comparando ostiones de peso ≤ 10 g se observó que los valores medios de las concentraciones de Fe, Cu, Mn y Zn eran mayores en el estuario del Guadalquivir que en el del Barbate (Tabla III). Estas diferencias son significativas ($P < 0,001$) en los casos del Cu y Zn. Cabe destacar que todos los valores de concentración de Cu en ostiones procedentes del estuario del Guadalquivir están por encima del límite considerado como admisible para el consumo humano ($150 \mu\text{gCu/g}$ peso húmedo, equivalente a unos $1.000 \mu\text{gCu/g}$ peso seco) y que sólo uno de los 37 individuos capturados en el del Barbate supera ese límite.

TABLA II

Concentraciones medias (\bar{X}) y desviaciones típicas (s) de metales pesados en sedimentos (0-10 cm).		Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Ni
		$\mu\text{ g/g}$					
Guadalquivir	\bar{X}	27385	63,2	481	126	65,0	40,1
	s	1562	4,9	84	12	2,2	3,3
Barbate	\bar{X}	28859	36,6	293	83,7	33,1	36,2
	s	8367	8,9	47	23,5	4,1	11,7

Los valores medios de las concentraciones de Fe, Mn y Zn en hígados de lubinas con peso total ≤ 500 g, son similares en ambas zonas. En cambio, el valor medio de Cu en los hígados de los especímenes del Guadalquivir es tres veces superior ($P < 0,01$) al de los del Barbate (Tabla III). En cuanto a las concentraciones medias de metales en tejido de musculatura dorsal de lubina, sólo se han encontrado diferencias significativas entre los individuos de ambas zonas en el caso del Cu ($P < 0,001$) y del Zn ($P < 0,05$), que resultaron ser 1,7 y 1,2 veces mayores respectivamente en los individuos del Barbate (Tabla III).

Las concentraciones medias de Fe, Cu y Zn en los hígados de lisas con peso total ≤ 700 g. procedentes del estuario del Guadalquivir, son mayores que los correspondientes a especímenes capturados en el del Barbate ($P < 0,001$), mientras que los valores medios de Mn son muy similares en ambas zonas (Tabla III). En el tejido de musculatura dorsal las concentraciones medias de Fe, Cu, Mn y Zn de las lisas procedentes del estuario del Guadalquivir son mayores que los correspondientes de las del Barbate, siendo significativas las diferencias encontradas en los casos del Fe ($P < 0,001$), Mn ($P < 0,05$) y Zn ($P < 0,001$) (Tabla III).

En ambos estuarios los valores medios de metales pesados tanto en hígado como en músculos son mayores en las lisas que en las lubinas, a excepción del valor medio de Cu en músculo de lubinas del Barbate, que resultó algo superior que el correspondiente a lisas.

TABLA III

Valores de Fe, Cu, Mn y Zn en *Crassostrea angulata*, *Dicentrarchus labrax* y *Mugil auratus*.

	Fe		Cu		Mn		Zn	
	Guadalquivir	Barbate	Guadalquivir	Barbate	Guadalquivir	Barbate	Guadalquivir	Barbate
<i>Crassostrea angulata</i> ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	741	681	2979	545	44,3	43,1	9729	4457
Min.	342	257	1034	302	19,5	27,7	24	2895
Max.	2082	1600	5952	1520	85,0	76,1	20742	8333
<i>Dicentrarchus labrax</i>								
hígado ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	919	1036	291	96,0	9,5	10,3	164	166
Min.	410	206	84,1	14,5	4,7	0,0	116	97,2
Max.	1949	2664	634	920	12,2	25,0	259	310
músculo ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	23,6	19,7	4,84	8,15	0,88	0,82	23,5	28,1
Min.	9,2	6,2	3,88	2,89	0,00	0,00	18,6	12,7
Max.	35,7	32,9	6,40	23,77	1,55	1,35	32,6	51,5
relación hígado / músculo								
	38,9	52,6	60,1	11,8	10,8	12,6	7,0	5,9
<i>Mugil auratus</i>								
hígado ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	2277	1313	6234	275	14,3	14,4	321	205
Min.	1282	445	726	22,5	1,7	4,4	132	125
Max.	3820	3181	19444	1078	43,3	47,2	588	307
músculo ($\mu\text{g/g}$ peso seco)								
Media	54,5	31,3	8,55	6,78	1,64	0,85	40,5	31,8
Min.	16,5	12,5	4,50	3,72	0,46	0,00	22,2	22,3
Max.	124	86,1	17,10	19,50	3,85	4,08	71,5	50,0
relación hígado músculo								
	41,9	41,8	729,1	40,6	8,7	15,2	7,9	6,4

La Tabla III muestra también que en ambas especies se observa acumulación de metales en los hígados respecto a los músculos. Para cada uno de los metales Fe, Mn y Zn dicha acumulación, medida por la relación de las concentraciones en hígado y músculo, es muy similar, para cada una de las especies, en los dos estuarios considerados. Sin embargo, la acumulación de Cu en los hígados es mucho mayor en los individuos del Guadalquivir, y mayor en las lisas que en las lubinas.

DISCUSION

Las concentraciones medias de metales disueltos y en suspensión en ambos estuarios no son indicativas de la existencia de contaminación metálica en las aguas. Sin embargo, las concentraciones medias de Cu y Pb en los sedimentos del Guadalquivir están dentro de las consideradas por Boyer (6) como indicativas de altos niveles de contaminación ($> 50 \mu\text{g Cu/g}$, $> 60 \mu\text{g Pb/g}$), mientras que el valor medio de Zn corresponde al nivel intermedio ($90-200 \mu\text{g Zn/g}$).

En el estuario del Barbate la concentración media de Cu en sedimentos está dentro del intervalo de contaminación intermedia ($25-50 \mu\text{g Cu/g}$), y las de Zn y Pb ($< 90 \mu\text{g Zn/g}$, $< 40 \mu\text{g Pb/g}$) son indicativas de bajos niveles de contaminación.

En los dos estuarios las concentraciones medias de Ni caen dentro del intervalo indicativo de nivel intermedio de contaminación.

Los resultados obtenidos en *C. angulata* coinciden con los de Establier (1,7) que también puso de manifiesto la mayor concentración de Cu y Zn en los individuos recolectados en las proximidades de Sanlúcar de Barrameda respecto a los de Barbate, existiendo en ambas zonas concentraciones de Cu disuelto en las aguas muy similares. Los ostiones y ostras pueden capturar partículas entre $1 \mu\text{m}$ y 1mm , por lo que los que se desarrollan en hábitats donde los sedimentos contienen altas concentraciones de metales pesados, pueden reflejar en su composición esta circunstancia(8).

Las mayores concentraciones de metales en lisas que en lubinas puede explicarse por los diferentes regímenes alimentarios de estas especies, que en lubinas consiste en presas vivas (crustáceos, peces, gusanos, etc.), mientras que en lisas el mayor porcentaje de la dieta está constituida por fango del que aprovechan la materia orgánica. Durante la disección se observó que los aparatos digestivos de las lisas contenían fundamentalmente restos de sedimento y los de las lubinas crustáceos y peces de pequeño tamaño.

La mayor concentración de metales pesados en los sedimentos del Guadalquivir parece reflejarse también en las lisas capturadas en ese estuario. El caso más espectacular es el del Cu, cuya concentración media en los hígados de lisas del Guadalquivir es 22,7 veces mayor que en las del Barbate.

Los resultados encontrados en lubinas son más difíciles de explicar, ya que si bien en los hígados la concentración media de Cu en los especímenes del Guadalquivir es 3,0 veces mayor que en los del Barbate, en los músculos las concentraciones medias de Cu y Zn son algo superiores (1,7 y 1,2 veces respectivamente) en las del Barbate.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ESTABLIER, E. (1977). Estudio de la contaminación marina por metales pesados y sus efectos biológicos. Inf. Téc. Inst. Inv. Pesq. 47, 3-36.
- (2) U.S. EPA (1979). Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Environmental Monitoring and Support Laboratory. Cincinnati.
- (3) RITTER, C.J. BERGMAN, S.C. COTHERN, C.R. y ZAMIEROWSKI, E.E. (1978). Comparison of sample preparation techniques for atomic absorption analysis of sewage sludge and soil. At. Absorpt. Newls., 17, 70-72.
- (4) KATZ, S.A. JENNISS, S.W. TOUT, R.E. y CHATT, A. (1981). Comparison of sample preparation methods for the determination of metals in sewage sludges by flame atomic absorption spectrometry. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 9, 209-220.
- (5) LYTI E, T. F. y LYTTLE, J.S. (1982). Heavy metals in oysters and clams of St. Louis Bay, Mississippi, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 29, 50-57.
- (6) BOYER, H.A. (1984). Trace metals in the water, sediments, and fish of the Upper Mississippi river. Twin Cities Metropolitan Area. En: Contamination in the Upper Mississippi River., Proc. Annu. Meet. River Res. Consortium. (ed.; J. G. Wiener, R. V. Anderson y D. R. McConville) pp. 195-230. Butterworth, Boston.
- (7) ESTABLIER, R. (1969). Contenido en cobre, hierro, manganeso y cinc de los ostiones (*Crassostrea angulata*) de las costas de Cádiz. Inv. Pesq. 33, 335-343.
- (8) LUOMA, S.N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms. A review. Sci. Total Environ., 28, 1-22.

INFLUENCIA DE EFLUENTES TERRESTRES EN LOS NUTRIENTES DE LA RÍA DE VIGO

Fiz F. Pérez, C. Mourino y F. Fraga

Instituto de Investigaciones Pesqueras de Vigo

RESUMEN

Se hace un estudio de los dos tipos más importantes de efluentes terrestres que vierten en la Ría de Vigo y su influencia en la concentración de sales nutrientes. Los aportes del río Oitabén incrementan la concentración de silicatos, y en menor medida los nitratos, mientras que el aporte de aguas residuales de la ciudad eleva considerablemente la concentración de fosfatos.

SUMMARY

A study of the two most important continental effluents flowing into the Ría of Vigo has been made, as well as their influence on nutrient concentrations. The influence of the River Oitabén results in an increase in silicate concentrations, and to a lesser extent in nitrate concentrations, while the city drainage greatly increase phosphate concentrations.

INTRODUCCION

Aunque la Ría de Vigo ha sido objeto de estudio desde hace bastantes años, en septiembre de 1979 se inició un estudio hidrográfico intenso, en principio como apoyo a la investigación que se estaba realizando sobre la biología de algunas especies de peces que se pescan en la Ría y en especial sobre ictioplancton, y posteriormente para estudiar el intercambio de agua entre la Ría y el océano, dentro del proyecto «Mecanismos de fertilización de la costa de Galicia», subvencionado por la CAICYT. Se determinaron mensualmente una serie de parámetros químicos, además de salinidad y temperatura.

En numerosas ocasiones se encontraron una serie de discrepancias en la relación entre algunos parámetros químicos que no parecían corresponder a la influencia del agua subsuperficial oceánica o a la actividad fotosintética del fitoplancton sino que parecían ser debidas a los aportes continentales que vierten en la Ría.

En este trabajo se analizan las influencias que estos aportes tienen en algunos de los parámetros químicos determinados.

MATERIAL Y METODOS

Se realizaron muestreos mensuales con la embarcación «Lampadena» del Instituto de Investigaciones Pesqueras, en toda la ría de Vigo. Se tomaron muestras a 0, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 m, cuando había profundidad, en los puntos señalados en la Fig. 1 (b-d). Las muestras se tomaron con botellas Niskin «General Oceanics» de 1,7 l. La salinidad se determinó por conductividad relativa referida a «Agua Normal», con un salinómetro de inducción «Plessey Environmental Systems» 6230 N y se calculó con la ecuación de UNESCO (1). Los nitratos se determinaron por reducción a nitritos en columna de Cd-Cu utilizando como tampón cítrico-citrato (2) y determinando los nitritos por el método descrito en (3). Los fosfatos y silicatos fueron determinados por el método descrito en (4). Para la determinación de estos tres parámetros se utilizaron autoanalizadores. Los datos se encuentran en forma de listados en (5).

RESULTADOS Y DISCUSION

Planteamiento del proceso de mezcla. El agua de la ría de Vigo está influida por una serie de aportes de cuerpos de agua diferentes que entran en contacto y dan lugar a diversos estados de mezcla de acuerdo con la importancia de cada aporte, según la época del año. Si conocemos las características químicas de estos aportes podremos determinar la proporción de cada uno de ellos en la mezcla, en cada momento.

Se puede considerar que son cuatro los tipos de agua que entran en la Ría y que contribuyen a la mezcla:

- 1) Agua subsuperficial oceánica: $S = 35,6$, $T = 12,8$.
- 2) Agua procedente del río Oitabén: $S^- 0$, $Si(OH)_4 > 50 \mu \text{ mol/l}$.
- 3) Agua de los desagües urbanos: $S^- 0$, $PO_4H^- > 4 \mu \text{ mol/l}$.
- 4) Agua de lluvia.

Esta última no se considerará en este trabajo por falta de datos aunque indirectamente afecta al caudal de los dos vertidos anteriores.

Agua subsuperficial oceánica. Este agua entra en la Ría por circulación estuárica. Sobre todo en las épocas de afloramiento es rica en nutrientes y está formada por Agua Central Nord Atlántica (ACNA). Las características del ACNA están bien definidas en el diagrama T-S (6) y las concentraciones de nutrientes en esta masa de agua han sido determinadas a través de una serie de campañas oceanográficas realizadas en la costa de Galicia, en diferentes épocas del año (7).

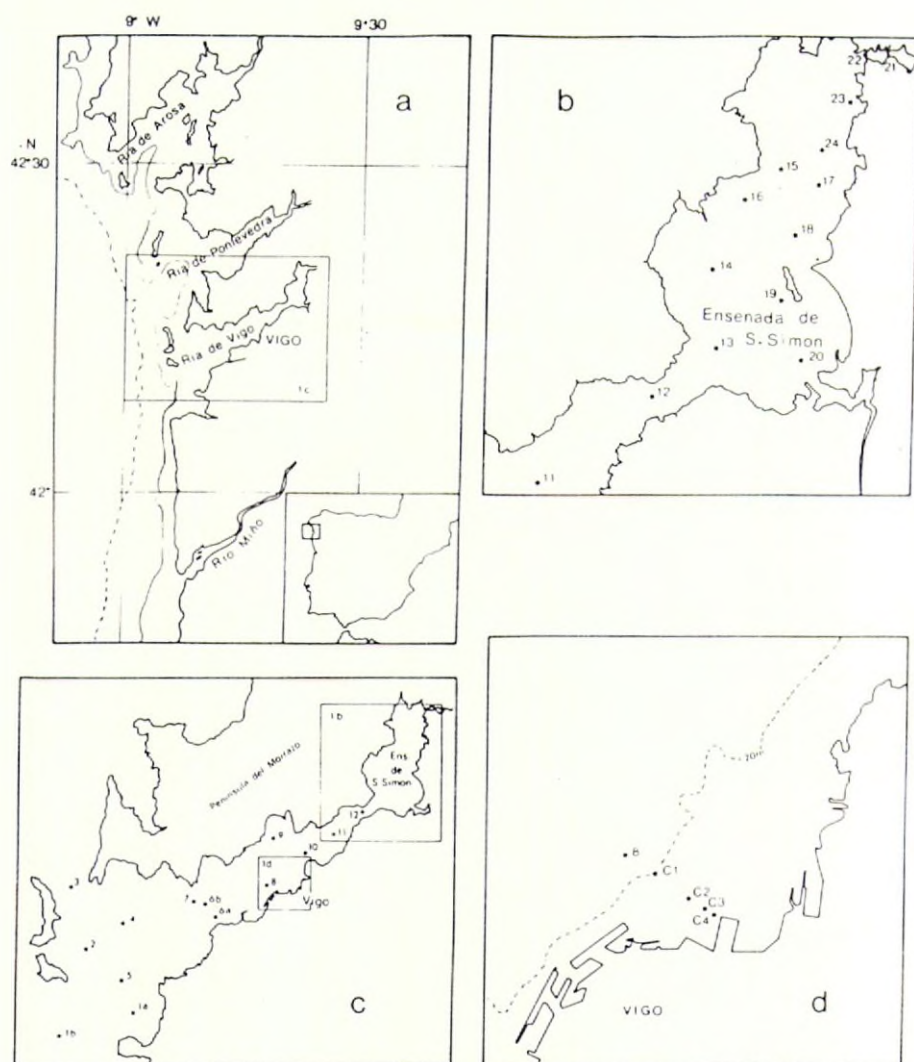


FIG. 1.— Situación de las estaciones de muestreo.

Agua del río Oitabén. Para conocer las características del agua aportada por este río se tomaron muestras de agua a lo largo del año, cerca de su desembocadura, en una zona donde no alcanza la influencia marina. En el Cuadro 1 se dan los resultados encontrados.

CUADRO I
 $\mu\text{mol/l}$

	Valor medio	Valor máximo	Valor mínimo	N.º puntos
NO_3^-	12,6	22,41	6,15	9
PO_4H^-	0,10	0,21	0,05	10
Si(OH)_4	94,6	156,96	56,9	6

Los valores de nitratos son algo más altos que las concentraciones que habitualmente se encuentran en el agua de la Ría u oceánica, los valores de fosfatos son bajos, mientras que los silicatos son muy superiores a los encontrados en el agua costera.

Para conocer, en una primera aproximación, la influencia que estos aportes de nutrientes tienen en la Ría, se tomaron muestras en la ensenada de San Simón, en la superficie y en el fondo en los puntos señalados en la Fig. 1b. Los resultados se encuentran en el cuadro II. Como puede observarse, los valores de fosfatos se mantienen bajos en toda la ensenada y con concentraciones que se encuentran dentro del rango de las habituales en el río Oitabén. Las concentraciones de nitratos y silicatos experimentan variaciones con la salinidad. A salinidades bajas las concentraciones son similares a los valores medios que presenta el río y su disminución a medida que aumenta la salinidad se debe a que el agua marina tiene un contenido mucho menor de silicatos que el agua del río, pero este descenso es mayor que el esperado por el proceso de mezcla y éste se debe a que la velocidad de dilución es mayor que la de consumo por el fitoplancton hasta una salinidad que podríamos llamar crítica, aproximadamente 27, en que experimenta un descenso considerable debido al aumento de la velocidad de consumo sobre la dilución. Debe tenerse en cuenta que este muestreo fue realizado en el mes de mayo, época en que la energía radiante es óptima para la actividad fotosintética del fitoplancton.

CUADRO 2

Estación	Prof. m	Temperatura	Salinidad	μ mol/l		
				$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	PO_4H^-	Si(OH)_4
11	0	15,7	33,395	0,28	0,06	0
12	0	15,8	29,526	6,37	0,08	0,98
12	10	15,9	29,925	0,14	0,12	0,64
13	0	15,9	22,342	0,11	0,08	1,83
14	0	16,0	28,485	0,11	0,10	1,67
14	5	15,9	31,754	0,13	0,11	0,15
15	0	15,9	20,347	1,92	0,06	19,34
15	1,5	16,1	29,206	0,51	0,30	5,47
16	0	15,1	24,731	0,08	0,09	7,39
16	3	16,1	30,249	0,12	0,09	2,31
17	0	15,5	10,464	8,89	0,03	49,26
17	1,5	14,5	11,908	7,96	0,03	45,68
18	0	15,4	19,521	4,56	0,05	12,03
18	3	15,9	31,265	0,12	0,10	0,30
19	0	15,6	25,491	0,67	0,08	9,49
19	4	15,7	32,958	0,14	0,17	0,25
20	0	15,6	28,513	7,82	0,16	11,57
20	4	15,4	33,523	0,57	0,48	2,64
21	0	13,7	3,645	11,94	0	92
21	1	13,5	4,081	11,85	0	92
22	0	14,0	4,208	23,78	0,01	87,78
22	2	14,0	11,624	11,05	0,05	66,33
23	0	13,9	5,797	10,95	0,02	81,58
23	2	14,1	6,228	10,61	0,01	77,71
24	0	—	11,686	0,27	0,01	40,17

Las concentraciones de silicatos aportados por el río Oitabén, como se ha señalado anteriormente, son muy altas y en épocas de grandes aportes fluviales, su influencia se deja sentir en toda la Ría. En la Fig. 2a se representan las concentraciones de silicatos frente a salinidad en un muestreo realizado en el mes de enero, para las estaciones 3, 4, 5 y 6a, señaladas en la Fig. 1c. Se observa muy bien la influencia del agua dulce en la capa superficial, salinidades bajas y concentraciones altas de silicatos, un mínimo a profundidades medias y una nueva subida de silicatos producida por la influencia del agua oceánica. Calculada la recta de regresión entre estos dos parámetros para la capa que comprende hasta el mínimo, se obtiene el siguiente resultado: $\text{Si(OH)}_4 = 95,3 - 2,6 \cdot S$; $r = 0,98$; $n = 16$, con una ordenada en el origen coincidente con el valor medio de silicatos encontrado en el río Oitabén.

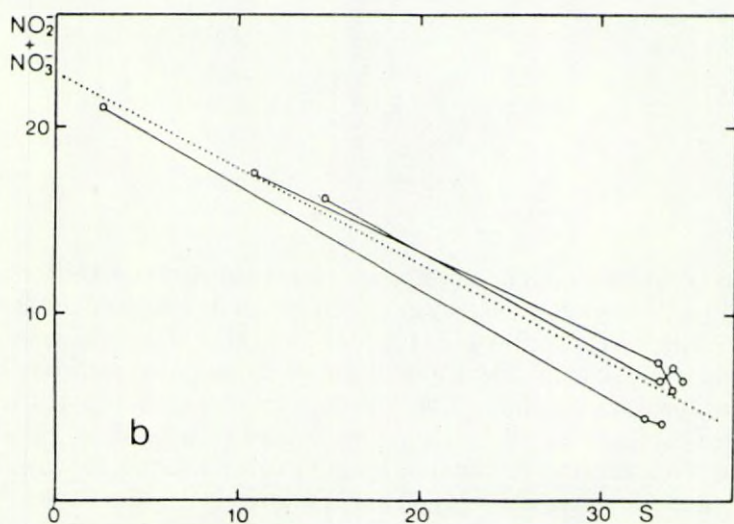
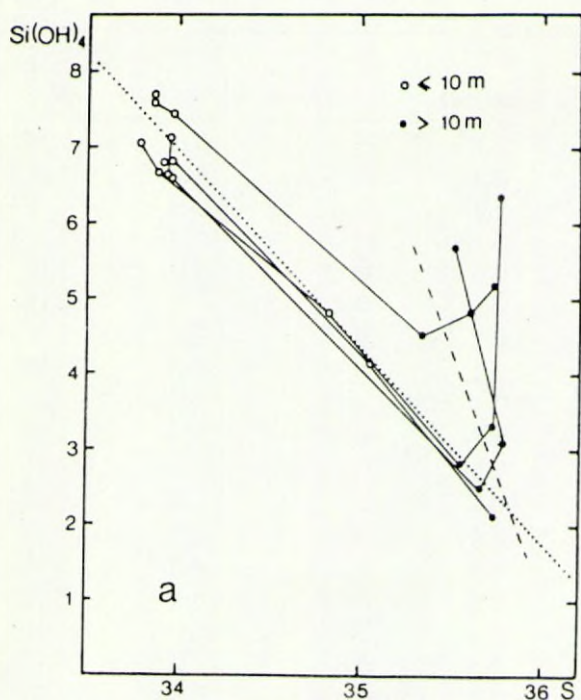


FIG. 2. — Relación de a) silicatos y b) nitratos, con la salinidad, para el estudio de la influencia del río Oitabén.

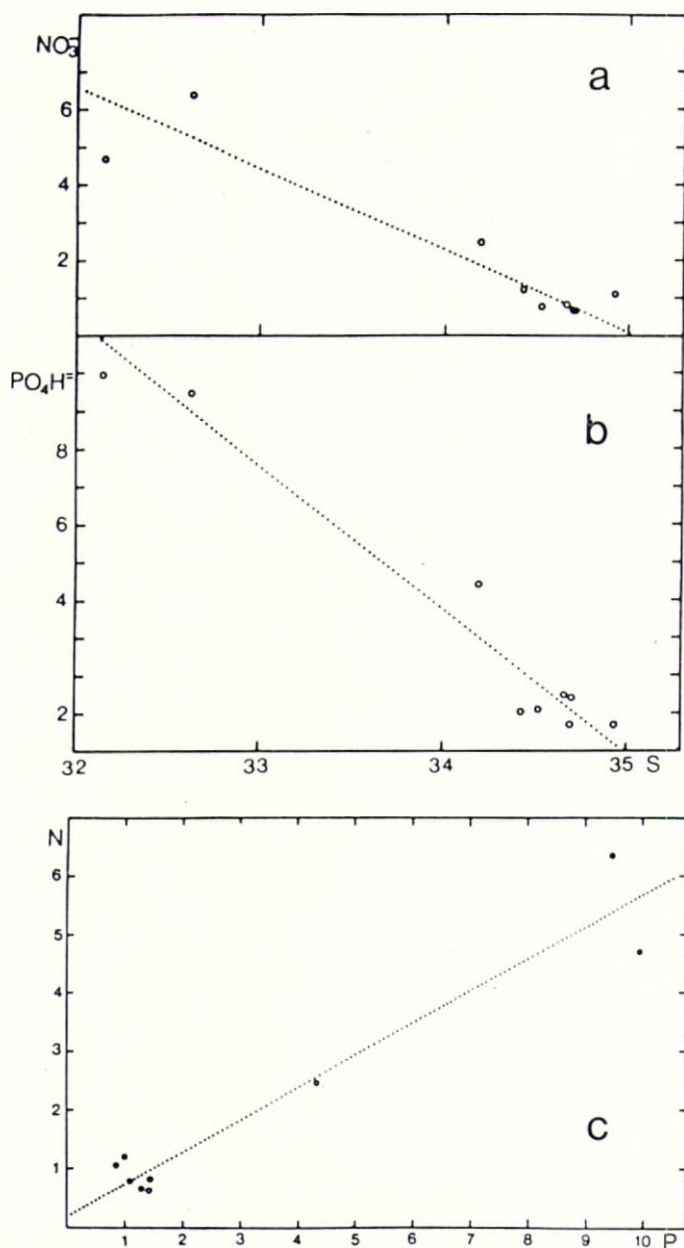


FIG. 3.— Relación de a) nitratos y b) fosfatos con la salinidad; c) Relación N: P para el estudio de la influencia de los desagües urbanos.

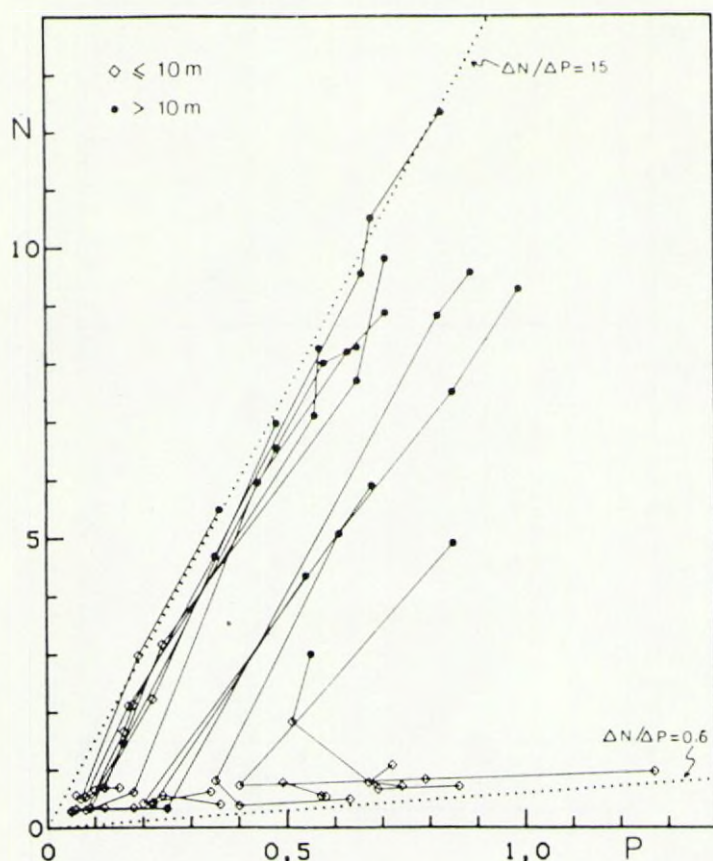


FIG. 4. — Relación N.P. en toda la Ría.

La influencia que los nitratos aportados por el río Oitabén tienen en la Ría, se puede observar muy bien en otro muestreo realizado también en invierno, mes de diciembre, cuando el consumo por el fitoplancton es muy bajo y por tanto, en el cálculo de nutriente debido a los procesos de mezcla no hay interferencia por la fotosíntesis. En la figura 2b se plantean los valores de nitratos encontrados en esta época en las estaciones 9, 10 y 12 (Fig. 1c) en superficie. La ecuación encontrada es:

$$N = 22,9 - 0,51.S; \quad r = 0,98; \quad n = 10$$

que, como puede observarse presenta una ordenada en el origen muy próxima al valor determinado en aquella fecha en el río Oitabén.

Agua de los desagües urbanos. Las características de este tipo de agua se estudiaron en dos épocas diferentes, mayo y octubre, en los puntos señalados en la fig. 1d, en la zona más próxima al centro de la ciudad donde el aporte de aguas residuales es mayor.

En la fig. 3a y 3b, se representan las concentraciones de nitratos y fosfatos frente a salinidad y se calculan las regresiones, obteniendo los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} \text{NO}_3^- &= 76,1 - 2,2.S; & r &= 0,93; & n &= 9 \\ \text{PO}_4\text{H}^- &= 133,1 - 3,8.S; & r &= 0,98; & n &= 9 \end{aligned}$$

Las concentraciones de nitratos se encuentran en el rango de las concentraciones usuales para esas salinidades en esas épocas, en la Ría, mientras que las de fosfatos son mucho más altas que las de la Ría y la zona costera. Los valores extrapolados para los desagües urbanos son

$$\text{N}_2^- 76 \mu\text{mol/l y } \text{PO}_4\text{H}^- 133 \mu\text{mol/l}$$

En la fig. 3c se representan los valores de nitrato frente a fosfato y el resultado del cálculo de la regresión es:

$$\text{N} = 0,19 + 0,55.\text{P}; \quad r = 0,96; \quad n = 9$$

pudiendo considerarse una relación $\text{N/P} = 0,55$, mientras que la relación encontrada normalmente en agua oceánica es $\text{N/P} = 15$ (8).

La influencia de estas altas concentraciones alcanza a toda la Ría. En la fig. 4 se representan los valores $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ frente a PO_4H^- para dos muestreos en toda la Ría (Estaciones 1 - 12, fig. 1c) en las mismas épocas del año en que se realizaron los dos muestreos en el desagüe. Las líneas de puntos representan las rectas de pendiente 0,6 y 15. Como puede observarse, para la capa superficial, las líneas se mantienen en la proximidad de la recta de pendiente 0,6, lo que indica influencia del agua procedente de los desagües urbanos, mientras que para profundidades mayores de 10 m se mantienen con pendiente próxima a 15, indicativo de influencia oceánica. En la fig. 4 la recta $\Delta\text{N} / \Delta\text{P} = 15$ que pasa por el origen representa la mezcla de ACNA del fondo de la ría con el agua superficial agotada en nutrientes de la boca de la ría y la recta $\Delta\text{N} / \Delta\text{P} = 0,6$ es la mezcla superficial del agua de los desagües de la ciudad con el agua superficial de la boca de la ría. Los puntos situados entre las dos rectas son el triángulo de mezcla de los tres tipos.

Estas variaciones en la relación N/P tienen gran importancia en el tipo de poblaciones de fitoplancton que se desarrollan en estas aguas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) UNESCO. (1981). Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards. Unesco technical papers in marine science n° 36.
- (2) MOURINO, C. y FRAGA, F. (1985). Determinación de nitratos en agua de mar. *Inv. Pesq.*, 49 (1): 81-96.
- (3) STRICKLAND, J.D.H. y PARSONS, T.R. (1972). A practical Handbook of Seawater Analysis. J. Fish. Res. Bd. Canada, 167: 1-310.
- (4) GRASSHOFF, K. (1976). Methods of Seawater Analysis. Verlag, Chemie Weinheim. New York.
- (5) PEREZ, Fiz F., RIOS, A.F., FRAGA F. y MOURIÑO, C. (1985). Datos hidrográficos de la Ría de Vigo (1979-1984). Datos Informativos. *Inst. Invest. Pesq.*, 14: 1-127.
- (6) SVERDRUP, H.U., JONHSON, M.W. y FLEMING, R.H (1942). The Oceans. Their Physics, Chemistry and General Biology. Prentice-Hall. Innc. Englewood Cliffs, N.J.
- (7) FRAGA, F., MOURIÑO, C., PEREZ, Fiz F. y RIOS, A.F. (1985). Campañas «G-V, G-VI-V-VII y G-VIII». Datos básicos. Datos Informativos, 10, 11, 12, 13.
- (8) FRAGA, F. (1974). Relations Chimiques quantitatives en cultures marines. *Inf. Técn. Inst. Inv. Pesq.*, 14: 27-33.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA CONTAMINACION DE LA RIA DE HUELVA

D. Cortés

Instituto Español de Oceanografía.

Centro Costero de Fuengirola.

RESUMEN

Durante los días comprendidos entre el 20 al 30 de Junio de 1980, se realizó un estudio preliminar de la Ría de Huelva y su zona de influencia.

Los parámetros muestreados fueron: Oxígeno disuelto, clorofila «a», pH, materia orgánica en sedimento y transparencia.

Los muestreos se realizaron dos veces por estación y en los diferentes estados de marea.

La clorofila «a» está presente en gran cantidad, oscilando entre 1.10 y 34.66 mg/m³.

Los niveles de oxígeno muestran valores altos incluso en fondo, evitando la formación de fondos anóxicos.

En las estaciones más interiores de la Ría, se encuentran valores de pH por debajo de 7.

SUMMARY

During the period from the 20th to 30th of June 1980, a preliminary study was carried out in the Ría de Huelva and surrounding area.

The parameters sampled were: dissolved oxygen, chlorophyll «a», pH, organic matter in sediment and transparency.

The samples were taken twice in each station for different tidal conditions.

The chlorophyll «a» is present in great quantities, varying between 1.10 to 34.66 mg/m³.

The oxygen levels show high values even at the bottom, avoiding the formation of bottoms without oxygen.

In the inner station of the Ría, we find pH values smaller than 7.

INTRODUCCION

La Ría de Huelva está constituida por el cauce de los ríos Tinto y Odiel, con una extensión de unos 15 km. y una profundidad media de 7 a 10 m.

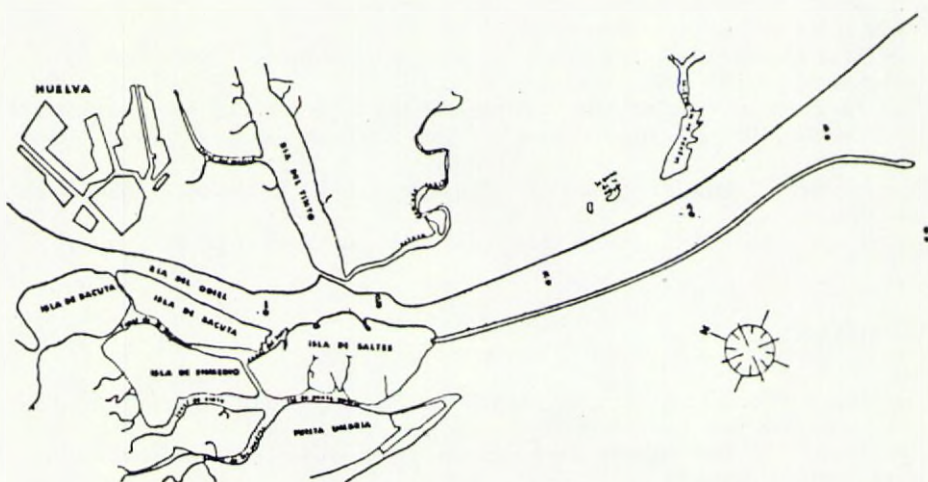
Los vertidos industriales que se están realizando en la Ría, están dando lugar a condiciones que deterioran enormemente el medio natural que constituye la Ría y su entorno.

Con el objeto de realizar un estudio preliminar de la Ría de Huelva y su zona de influencia, se realizó una campaña entre los días 20 al 30 de Junio de 1980, a bordo de B/O del Instituto Español de Oceanografía «Jafuda Cresques».

Este trabajo tenía como finalidad la toma de contacto con el medio y la delimitación de la zona para sucesivas fases de estudio.

METODOS DE TRABAJO

Se realizó una primera fase de visualización y reconocimiento de la zona, tomando nota de la localización de las fábricas y emisarios, para una posterior situación de las estaciones de muestreo (ver mapa adjunto). Así mismo se pudo apreciar un intenso color verde y abundante cantidad de sólidos en suspensión.



Se fijaron 7 estaciones: 5 en la Ría propiamente dicha y 2 en su zona de influencia. (Ver Tabla I).

Los muestreos se realizaron dos veces en cada estación y en los diferentes estados de marea: unos en estado de Pleamar y otros en el de Bajamar, realizándose también algunos en Flujo y Reflujo de marea. Tomando una estación testigo (H-3) muestreada en las cuatro fases de marea: Flujo, Pleamar, Reflujo y Bajamar.

TABLA I

Situación de las Estaciones			
Estación 1	1: 37° 13.2'N L: 06° 57.2'W	Estación 4	1: 37° 08.8'N L: 06° 52.5'W
Estación 2	1: 37° 11.8'N L: 06° 56.2'W	Estación 5	1: 37° 07.7'N L: 06° 50.0'W
Estación 3	1: 37° 10.0'N L: 06° 54.5'W	Estación 6	1: 37° 06.5'N L: 06° 51.4'W
Estación 4	1: 37° 08.8'N L: 06° 52.5'W	Estación 7	1: 37° 05.3'N L: 06° 46.9'W

Los parámetros muestreados fueron: Oxígeno disuelto, clorofila «a», pH, materia orgánica en sedimento y transparencia.

Las técnicas analíticas empleadas han sido: El oxígeno se determinó por el método de Winkler; la clorofila «a», con un espectrofotómetro, según la metodología de SCOR-UNESCO; la materia orgánica en sedimento por el método de Walkley & Black (1934).

RESULTADOS Y DISCUSION

A) Los valores encontrados para el oxígeno disuelto, se encuentran representados en la Fig. 1. Pudiendo observarse altos valores de oxígeno incluso en fondo (oscilan entre 4.7 y 6.3 ml/l); valores que son justificados si consideramos la escasa profundidad de la ría y su fuerte dinámica, que facilita una buena renovación vertical e impide la formación de fondos anóxicos.

En superficie, los máximos de oxígeno, en general, coinciden con los de clorofila «a», lo que indica que estos valores son debidos a la intensa actividad fotosintética que tiene lugar en estas aguas.

B) En la Fig. 2, se representan los resultados de la clorofila «a», variando estos valores entre 1.10 y 34.66 mg/m³. Siendo la zona interna de la Ría la que presenta los valores máximos.

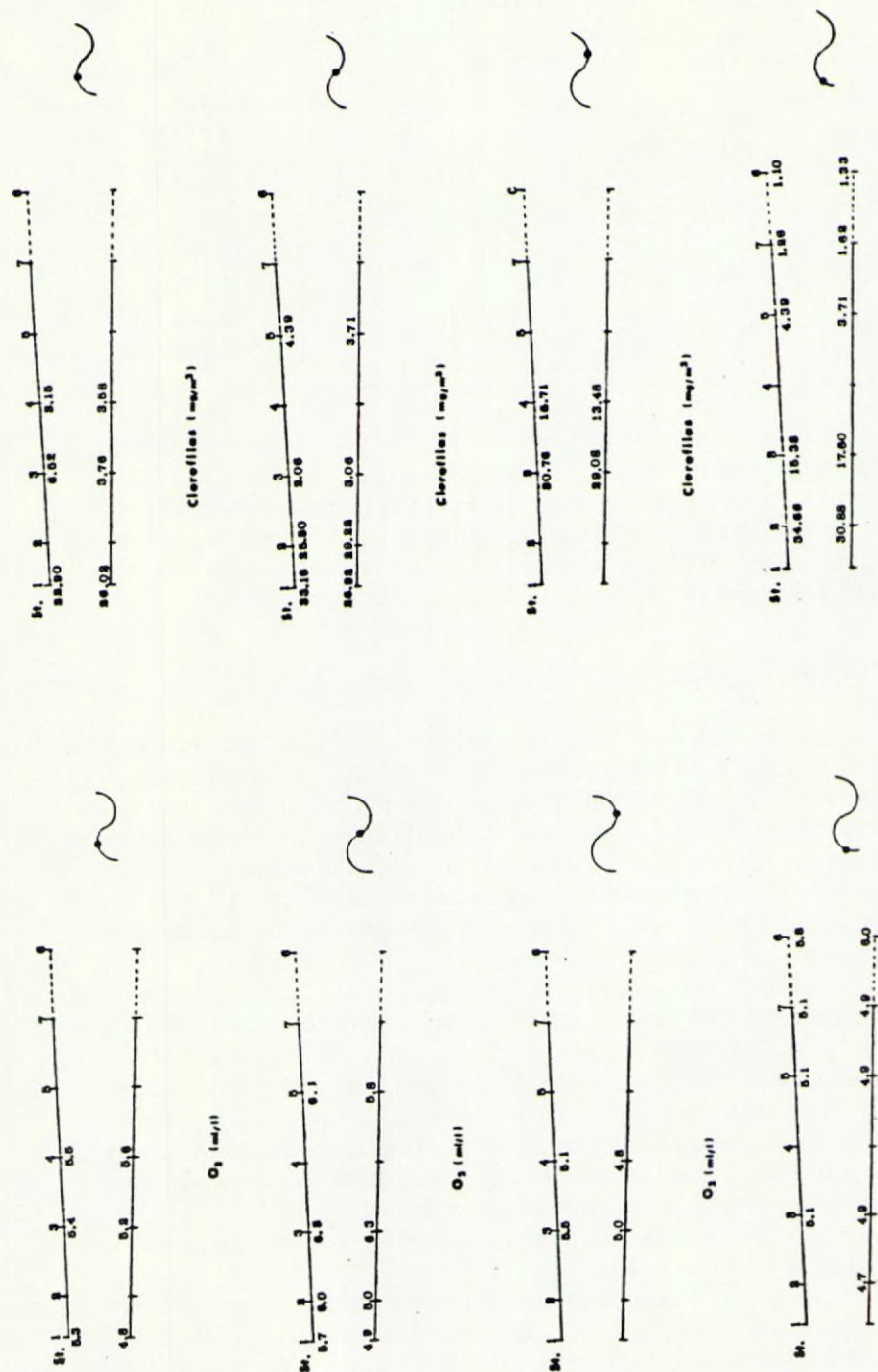
Debido a la escasa penetración de la luz (ver Tabla II), estos máximos se localizan preferentemente en superficie.

C) En las dos estaciones más interiores de la Ría, encontramos valores de pH por debajo de 7 (ver Fig. 3); esto indica que sobre esta zona de la Ría se están haciendo vertidos masivos de efluentes ácidos.

El pH va alcanzando los valores normales del agua de mar conforme avanzamos hacia la salida de la Ría.

D) En la Figura 4 se exponen los valores de materia orgánica en sedimento.

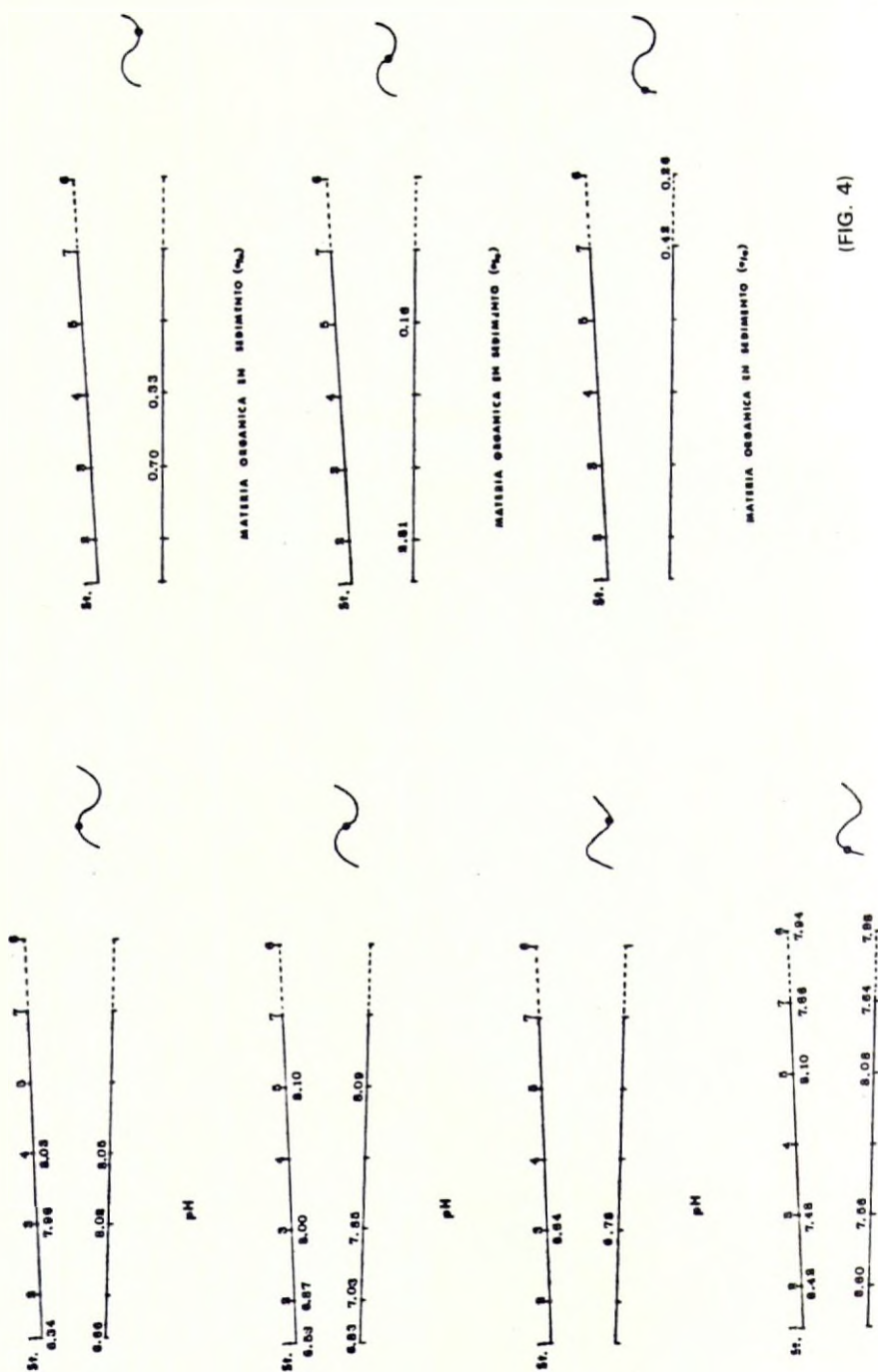
E) Los valores obtenidos para la profundidad de desaparición del Disco Secchi, se encuentran representados en la Tabla II. Pudiendo observarse la notable influencia que el estado de la marea tiene sobre estos valores.



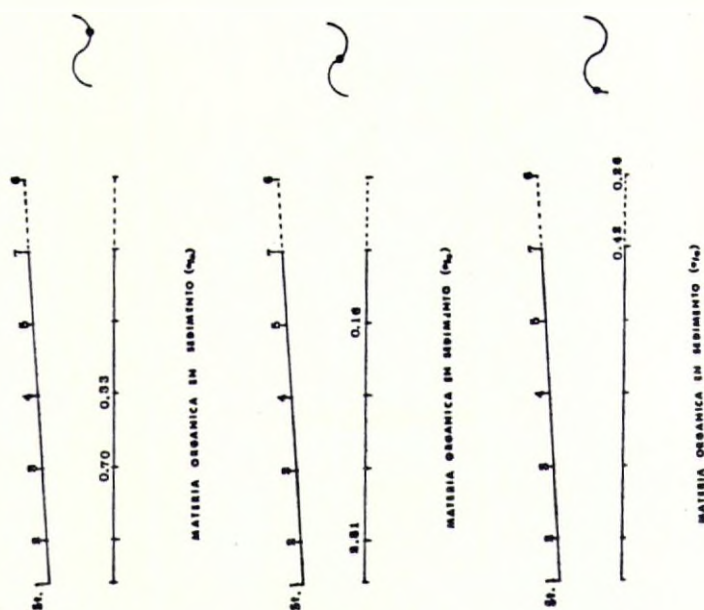
(FIG. 1)

Clorofilas (mg/m^3)

(FIG. 2)



(FIG. 3)



(FIG. 4)

TABLA II

Estación	Profundidad Estación	Estado de la Marea	Profundidad desaparición Disco Secchi
1	7 metros	Pleamar	0.2 metros
2	14 metros	Reflujo	0.5 metros
3	8 metros	BAJAMAR	0.5 metros
4	8 metros	Bajamar	1.05 metros
5	7 metros	Flujo	3.5 metros
3	10 metros	PLEAMAR	2.0 metros
1	7 metros	Reflujo	0.6 metros
2	15 metros	Flujo	0.5 metros
3	9 metros	FLUJO	0.9 metros
4	10 metros	Pleamar	2.0 metros
5	8 metros	Reflujo	2.5 metros
6	9 metros	Flujo	4.5 metros
7	8 metros	Flujo	5.0 metros
3	10 metros	REFLUJO	3.0 metros

BIBLIOGRAFIA

- ESTABLIER, R (1972): «Nota sobre el contenido en cobre de los ostiones (*Crassostrea angulata*) de las costas de Huelva». *Inv. Pesq.* 36 (2): 293-296.
- SCOR (UNESCO) (1966). «Determination of photosynthetic pigments in seawaters». *Monographs on Oceanographic Methodology*, 1: 69 pp.
- STRICKLAND, J.D.H. y T.R. PARSONS (1968): «A practical handbook of sea water analysis». *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, pp. 167, 311.
- WALKLEY, A. & BLACK, i.a. (1934): «An examination of the Degtjaraff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method». *Soil Sci.*, 37, 29-38.

ANALISIS DE LA CONTAMINACION POR HIDROCARBUROS PRODUCIDA POR LA EXPLOSION DE DOS PETROLEROS EN LA BAHIA DE ALGECIRAS

J.L. Marenco Sierra

PEMARES. Casa del Mar 5.^a Pta. Cádiz

RESUMEN

El día 26 de Mayo de 1985 explosionaron en la Bahía de Algeciras los buques petroleros CAM-
PONAVIA y PETRAGEN ONE, originándose un derrame de fuel-oil de 200-300 Tm. procedente
de los tanques de combustible. En la semana posterior al siniestro se vio afectada toda la zona inter-
mareal de la Bahía.

Se realizaron análisis en aguas, arenas y organismos, no habiéndose observado mortandades
en los bancos naturales de moluscos y detectándose una contaminación previa por hidrocarburos
en las arenas de los ríos Palmones y Guadarranque y playa del Rinconcillo debida a derrames ante-
riores, encontrándose concentraciones del dispersante utilizado de hasta 18 ppm.

SUMMARY

On May 26 th, 1985 tanker ships CAMPONAVIA and PETRAGEN ONE exploded in Algeci-
ras Bay and a fuel-oil spill of 200-300 Tm from bunker tanks was originated. In the next week of
disaster all intertidal zone of the Bay was affected.

Analisis was done in sea water, sand and organisms. No mortality was observed in the stocks
of molluscs. A contamination due to previous spills was detected in the sands of Palmones and Gua-
darranque rivers and Rinconcillo beach. Concentrations of dispersant till 18 ppm was founded.

INTRODUCCION

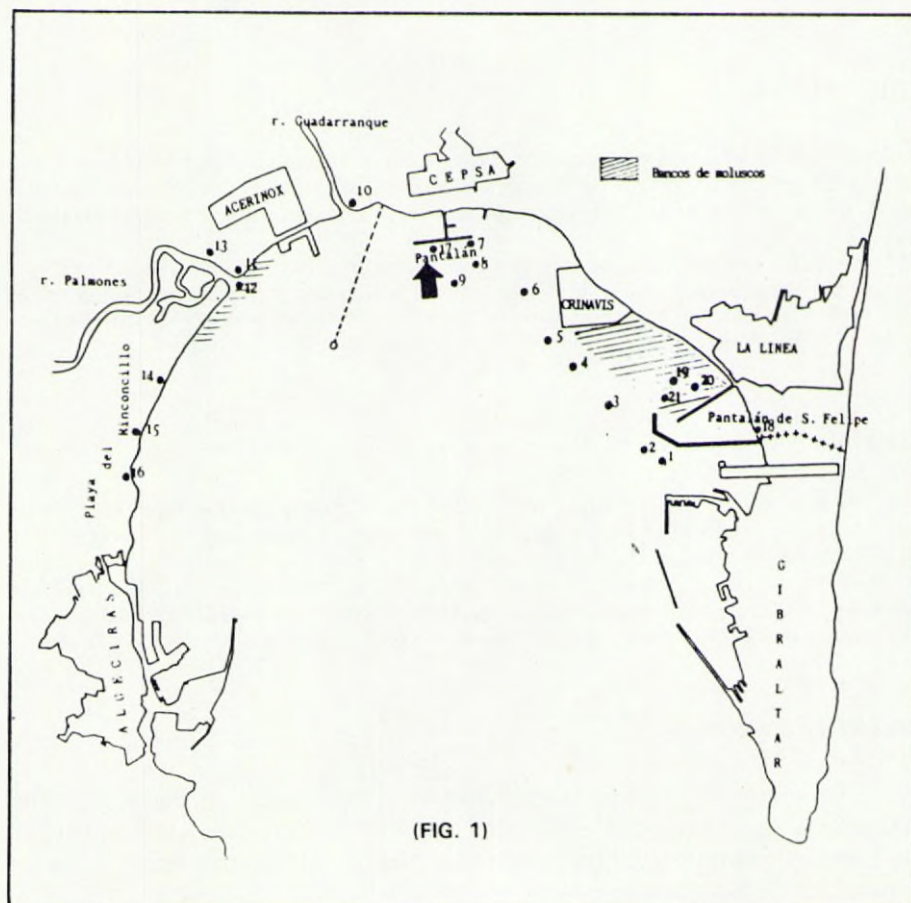
El domingo 26 de Mayo de 1985 cuando se encontraban atracados al muelle
pantalán de la refinería de CEPSA, en el término municipal de San Roque (Cá-
diz), explosionaron dos buques petroleros mientras efectuaban tareas de carga
y descarga de hidrocarburos.

EL PETRAGEN ONE, de bandera panameña descargaba nafta, estimándose en unas 4.000 Tm. las que contenía en el momento de la explosión. El b/t CAMPONAVIA propiedad de CAMPSA, cargaba gasolina teniendo trasvasadas aproximadamente unas 3.000 Tm.

Como consecuencia de las explosiones y posterior incendio, el buque español se hundió y el PETRAGEN ONE se partió en dos quedando emergidos el puente y la proa, originándose un derrame de hidrocarburos que durante la semana siguiente afectó a toda la zona intermareal de la Bahía de Algeciras.

MATERIAL Y METODOS

En las dos semanas posteriores al siniestro se realizaron varios muestreos en aguas, arenas, sedimentos y organismos, tanto desde embarcación como desde tierra, con el fin de evaluar la contaminación producida y sus posibles efectos. La fig. 1 corresponde a un plano general de la Bahía y en ella se han ubicado las principales estaciones muestreadas.



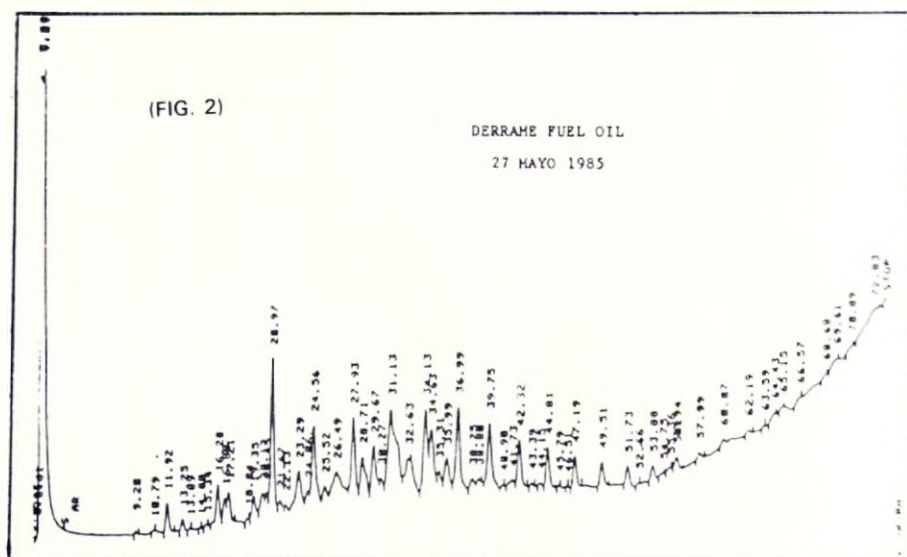
Las muestras de agua fueron extraídas con hexano, concentrándose los extractos a 5 ml y tomándose 2.5 ml para su análisis por cromatografía de gases. Las muestras de arena, a las que previamente se les retiraron los objetos extraños (conchas, piedras, algas...) y las manchas de hidrocarburos, se extrajeron con hexano en caliente y los extractos una vez filtrados se evaporaron a sequedad para determinar gravimétricamente el contenido en hidrocarburos. Los residuos se redisolviéron en hexano y se tomaron alícuotas para su análisis cromatográfico.

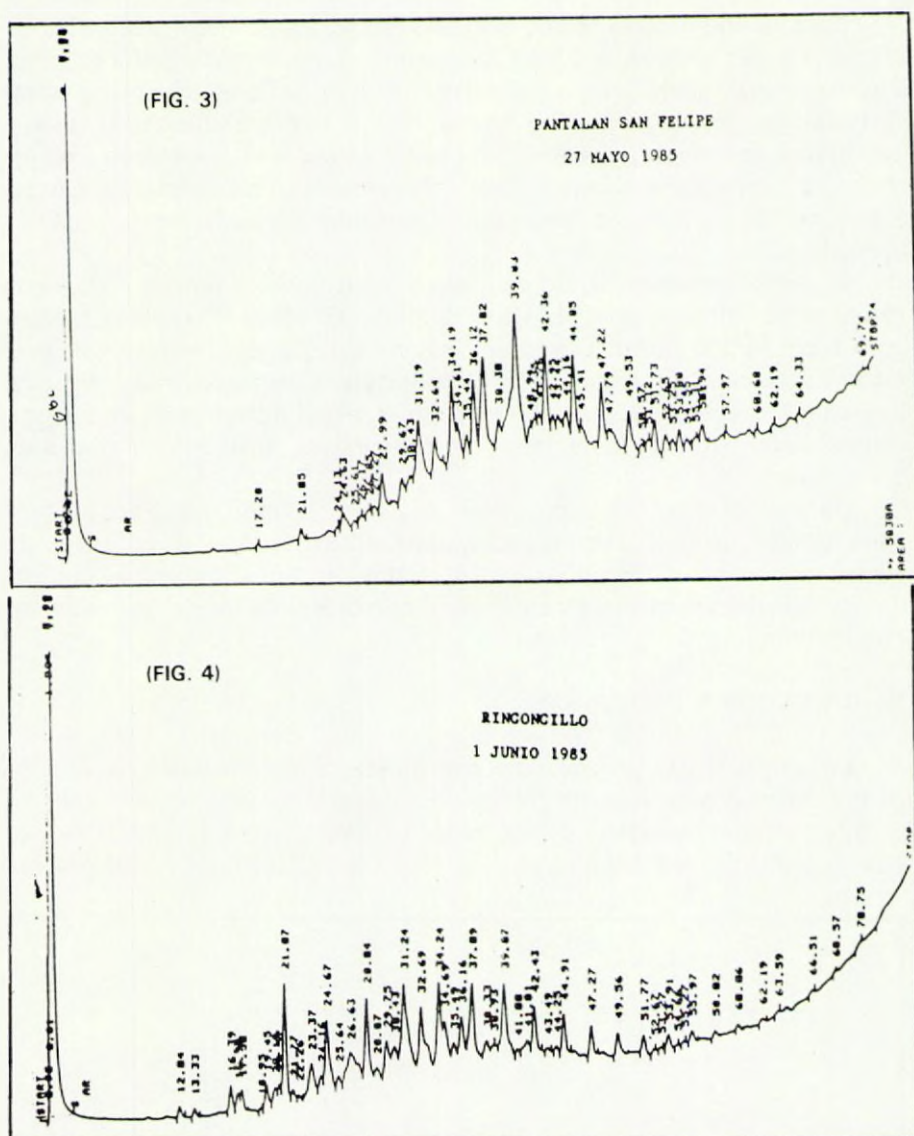
Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5835A con columnas de relleno de acero de 3 m \times 1/8" de OV-101 al 10% sobre Chromosorb WHP 80/100 mallas. Los parámetros cromatográficos fueron los siguientes: temperatura del inyector: 250° C; temperatura del detector de ionización de llama: 350° C; flujo de gas portador (nitrógeno): 45 ml/min; temperatura inicial del horno: 100° C, durante 6 min; temperatura final: 325° C; gradiente: 3.5° C/min.

Durante los muestreos biológicos se observaron las mortandades en los bancos naturales sumergidos de moluscos, tomándose individuos de cada clase de edad a los que, previa disección de los músculos aductores, les fueron examinadas las gónadas visualmente y en frotis al microscopio a fin de determinar su estado reproductor.

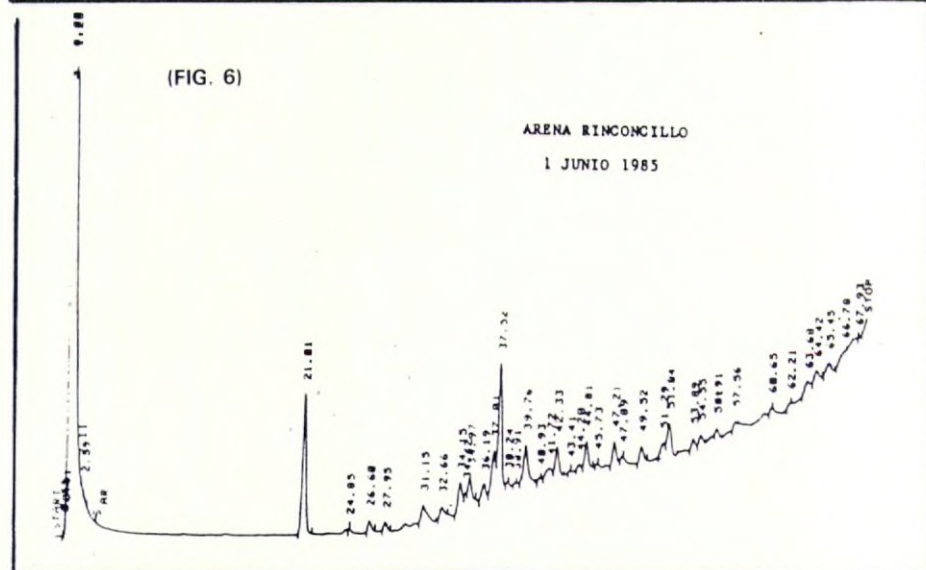
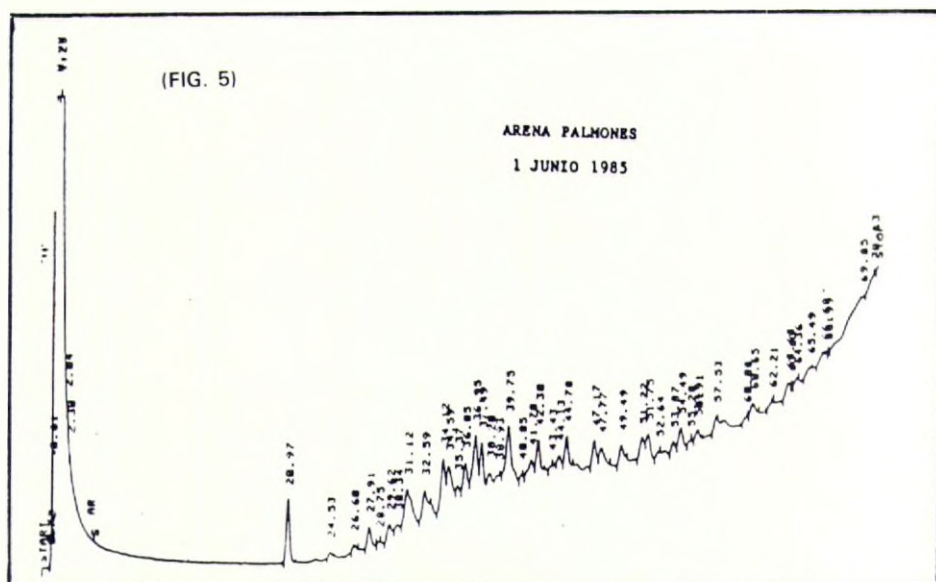
RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 2 se ha representado el cromatograma correspondiente a las principales manchas compactas encontradas durante el muestreo realizado el día siguiente, entre los pantalanés de San Felipe y CEPESA (estaciones 3 a 7). Se observa una distribución de hidrocarburos entre C_{12} y C_{25} con una mayor propor-



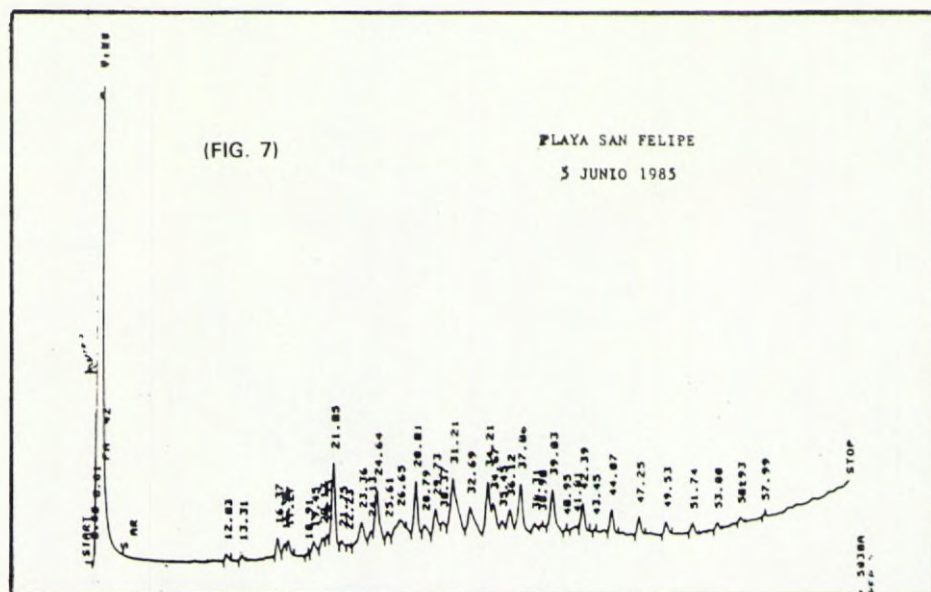


ción de las parafinas normales comprendidas entre $n\text{-C}_{14}$ y $n\text{-C}_{22}$ que corresponden a un derivado petrolífero tipo fuel-oil (1, 2, 3), cuyo origen es debido a un derrame de los tanques de combustible de los buques siniestrados. Destaca la presencia del dispersante utilizado en el tratamiento del derrame (dispersante marino n.º 3 de CEPESA), compuesto prácticamente por el hidrocarburo tetradecano y que corresponde al pico cromatográfico de tiempo de retención (t_r) = 20.97, por lo que la proporción de $n\text{-C}_{14}$ en el cromatograma es superior a la original del fuel. Asimismo se observa la ausencia de la fracción de hidrocarburos ligeros inferiores a $n\text{-C}_{12}$, componentes mayoritarios de las naftas y gasolinas (2) de las cargas de los buques, y ello debido a su combustión durante el



incendio y a su volatilización (4, 5). Como características propias del fuel-oil pueden apuntarse dos hidrocarburos no identificados de $t_r = 11.92$ y 16.28 , cuyas concentraciones son superiores a los hidrocarburos normales adyacentes (dodecano y tridecano).

Debido al viento de poniente reinante los primeros días, las primeras manchas detectadas, cerca de la frontera con Gibraltar, presentan en su cromatograma (fig. 3) una distribución de hidrocarburos distinta a la del fuel-oil y que por su aspecto podrían corresponder a restos de combustión, aceites lubricantes quemados o degradados y residuos de sentinas de los buques que habrían constituido la primera fase del derrame.



El martes por la tarde, al rolar el viento a levante, las manchas de fuel-oil se desplazaron al oeste de la Bahía, quedando afectadas durante los días siguientes la zona intermareal comprendida entre las desembocaduras de los ríos Guadarranque y Palmones y el puerto de Algeciras.

El cromatograma de la fig. 4 corresponde a la franja de fuel-oil depositada en la playa del Rinconcillo (estación 15) tomada el sábado 1 de Junio. Destaca la poca degradación de los hidrocarburos y la persistencia del dispersante ($t_r = 21.07$) en una concentración apreciable. Asimismo se observan los dos hidrocarburos de $t_r = 12.04$ y 16.39 , característicos del fuel.

Una muestra de arena tomada en la desembocadura del río Palmones en su margen izquierda contenía una concentración de hidrocarburos de 742 ppm (peso húmedo), presentando un cromatograma similar, si bien algo más degradado y con ausencia de hidrocarburos inferiores a $n\text{-C}_{14}$. En las proximidades de esta estación (nº 11) se tomó una muestra de agua cuyo cromatograma presentaba una cresta elevada de hidrocarburos no resueltos (HNR) entre $n\text{-C}_{23}$ y $n\text{-C}_{30}$ característica de hidrocarburos envejecidos (crudos o fuels residuales) (6, 7), presumiblemente de derrames anteriores ya que en las inmediaciones se encuentran situados la monoboya de descarga de crudos de refinería y el emisario de la empresa ACERINOX.

Se tomaron varias muestras de arena en el interior de los ríos Guadarranque y Palmones y en la playa del Rinconcillo con el fin de conocer la evolución de un derrame anterior 200.000 l. de gasóleo ocurrido el mismo mes en aquella zona. En el cromatograma de la fig. 5 (estación n.º 13, situada en el interior del río Palmones a la altura de la población) se detecta dispersante (utilizado también en el derrame anterior) en una concentración de 18 ppm de una concentración total de hidrocarburos de 301 ppm. Puede observarse una distribución distinta a la del fuel-oil correspondiendo a un producto más envejecido y degradado (8, 9).

En la estación número 14 de la playa del Rinconcillo (fig. 6) se detectó dispersante en una concentración de 10 ppm así como el hidrocarburo no identificado de $t_r = 37.52$ encontrado asimismo en la muestra del río Guadarranque y que podría corresponder al resto hidrocarbonado del componente activo de los detergentes comerciales (alquilbencensulfonato). El resto del cromatograma corresponde a un derivado petrolífero más degradado y envejecido.

El miércoles 5 de Junio aún se observaban irisaciones en las proximidades del pantalán de CEPSA, cuyos cromatogramas corresponden a la fracción de aromáticos del fuel-oil, más persistentes (6), habiéndose detectado dispersante aunque en menor proporción (0.02 ppm). En la playa de San Felipe aún permanecía depositada una pequeña franja de fuel-oil cuyo cromatograma se presenta en la figura 7 y en el cual se observa la poca degradación y su similitud con el derrame original.

En los muestreos realizados en los bancos sumergidos de moluscos no se detectaron mortandades en la población bentónica. No obstante los análisis de las gónadas pusieron de manifiesto que tanto en la concha fina (*Callista chione*) como en la chocha (*Venerupis rhomboides*) la puesta primaveral había ocurrido unos dos meses antes, por lo que con bastante probabilidad las correspondientes larvas, cuya vida media es de un mes, se habrían visto afectadas al ser este estadio mucho más sensible (10, 11). Las poblaciones adultas de coquina (*Donax trunculus*) y almeja fina (*Venerupis decussata*) de los ríos Guadarranque y Palmones ya se vieron afectadas con ocasión del derrame anterior. Cabe esperar pues, la aparición de efectos subletales que influyan en el crecimiento y posteriores puestas en estos bancos naturales.

CONCLUSIONES

La contaminación causada en la Bahía fue debida a escapes de fuel-oil procedentes de los tanques de combustible de los petroleros hundidos, estimándose en 200-300 Tm el derrame producido.

No se detectó nafta ni gasolina de las cargas de los buques siniestrados debido a su combustión durante el incendio y a su volatilización.

Se ha detectado una contaminación previa por hidrocarburos en la Bahía y en el interior de los ríos Guadarranque y Palmones debido a derrames anteriores, a la existencia de los complejos petroquímicos e industriales de la zona y al intenso tráfico marítimo de buques petroleros.

Debido a las cantidades de dispersante utilizado en el mar y desde tierra (aprox. 100.000 l), una semana después de la catástrofe se encontraron concentraciones de 18 ppm en arenas del interior del río Palmones, siendo deseable, en consecuencia, un uso más restringido de estos productos así como la utilización de métodos alternativos.

No se han observado mortandades en las poblaciones adultas de moluscos los bancos naturales de la zona, si bien las cohortes de la puesta primaveral podrían haberse visto seriamente afectadas. No es descartable la aparición de efectos subletales que incidan en el crecimiento y puestas posteriores.

AGRADECIMIENTOS

A M. Saavedra y T. Gordo (PEMARES) por la realización de los análisis biológicos y colaboración en las tomas de muestras, a R. González (AESa) por su colaboración en la discusión e interpretación de los resultados y a I. Arroyo (PEMARES) por el mecanografiado del texto.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CUBERES M. R. y ALBAIGES J. (1975). Control de la contaminación marina por hidrocarburos y su aplicación al litoral mediterráneo español. I. Congreso Iberoamericano del Medio Ambiente. pp. 937-952.
- (2) WUITHIER P. (1971). El petróleo. Refino y tratamiento químico. Vol. I. Ed. CEPISA.
- (3) NATACION ACADEMY OF SCIENCES (1975). Petroleum in the marine environment Washington. D.C.
- (4) McAULIFFE C.D. (1977). Dispersal and alteration of oil discharged on a water surface. En Fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine organisms and ecosystems. Ed. D. A. Wolfe. pp. 19-35. Pergamon Press.
- (5) McAULIFFE C.D. (1977). Evaporation and solution of C_2 hydrocarbons from crude oils on the sea surface. En Fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine organisms and ecosystems. Ed. D.A. Wolfe. pp. 363-372. Pergamon Press.
- (6) MICHEL P. y BODENNEC G. (1983) Comportement des hydrocarbures en mer. En Impact des hydrocarbures sur la flore et faunes marines. Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes. Contract CEE/ISTPM BG 182/614 (629). pp. 27-68.
- (7) BERTHOUS F. et al (1981). Application of gas chromatography on glass capillary columns to the analysis of hydrocarbons pollutants from the Amoco Cádiz oil spill. Journal of chromatography 203, 279-292.
- (8) BLACKMAN R.A.A. y LAW R.J. (1981). The Eleni V spill: Return to normal conditions. Marine Pollution Bulletin 12 (4), 126-130.
- (9) THOMPSON S. y EGLINTON G. (1978). Composition and sources of pollutants hydrocarbons in the Severn Estuary. Marine Pollution Bulletin 9, 133-136.
- (10) BODENNEC G. Et al. (1983). Impact des hydrocarbures sur la flore et faune marines. Institut Scientifique et Technique des Pêches maritimes. Contract CEE/ISTPM BG 182/614/628. pp. 105-182.
- (11) RICE S.D. y KARINEN J.F. (1977). Comparative oil toxicity and comparative animal sensitivity. En Fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine organisms and ecosystems. Ed. D.A. Wolfe. pp. 78-94. Pergamon Press.

CONTAMINACION SUPERFICIAL POR HIDROCARBUROS DEL MAR DE ALBORAN

J. D. De Armas

Instituto Español de Oceanografía.

Centro Costero de Canarias.

Apdo. 1373. Santa Cruz de Tenerife.

RESUMEN

Se presentan los resultados de dos campañas del B/O Cornide de Saavedra en el Mar de Alborán en las cuales se llevó a cabo una recogida de alquitrán pelágico. Partículas de alquitrán de un amplio rango de tamaños estuvieron presentes en cada uno de los arrastres, oscilando las concentraciones de alquitrán entre 0.01 mg/m^2 y 6.15 mg/m^2 , con un valor medio de 0.80 mg/m^2 . Partículas procedentes de 15 estaciones de la Campaña Alborán 81 se analizaron por cromatografía de gases, a fin de obtener una indicación de la naturaleza de las mismas.

SUMMARY

During october 81 and may 82, quantitative monitoring of particulate oil pollution in the Alboran Sea was carried out. Tar balls within a wide range of sizes were present in all the samples. Concentrations of tar, ranged from 0.01 mg/m^2 to 6.15 mg/m^2 . The average concentration was 0.80 mg/m^2 . Pelagic tar samples from 15 stations on cruise Alboran 81 have been analysed by gas chromatography to obtain an indication of the nature of tar balls.

INTRODUCCION

Los océanos están siendo contaminados por gran número de desechos procedentes de las actividades del hombre. Entre los contaminantes más importantes están los residuos de petróleo y sus derivados, los cuales han sido vertidos desde fuentes situadas en tierra o desde barcos, especialmente, aquellos destinados al transporte del mismo.

A fin de controlar sus efectos sobre el medio marino se hace necesaria una evaluación amplia y continua de la cantidad, distribución y destino de estos con-

taminantes petrolíferos.

El Mar de Alborán es una zona de intenso tráfico marítimo, incluyendo buques petroleros. Estos barcos realizan sus operaciones de deslastre y limpieza de tanques de tal manera que una gran cantidad de hidrocarburos de origen petrolífero son introducidos en el océano.

La recogida cuantitativa de alquitrán pelágico (residuos de petróleo) que se encuentran en la superficie, se realizó por primera vez en el Mediterráneo en 1969 (Horn et al. 1970).

En Enero de 1975, se comenzó por el Instituto Español de Oceanografía un programa de investigación de la contaminación del Mediterráneo por los hidrocarburos derivados del petróleo. A partir de esta fecha se han realizado diversas expediciones a fin de obtener un conocimiento amplio de la contaminación de la zona.

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos durante las campañas Alborán 81 (Octubre de 1981) y Alsarev 82 (Mayo de 1982) realizadas en el Mediterráneo occidental, a bordo del B/O Cornide de Saavedra.

MÉTODOS

Durante Octubre de 1981 se realizaron un total de 34 muestreos superficiales en el Mar de Alborán.

Las partículas de alquitrán flotantes fueron recolectadas por medio de un muestreador Neuston modificado (Sameoto y Jaroszynski, 1969). Este consiste en una caja de aluminio abierta por los dos lados (dimensiones de boca: 40 × 40 cm) a la cual va unida una red de nylon (243 μm de apertura de malla) que debido a su ángulo de arrastre, tiende a navegar unos 3-6 m. separada del costado del barco. El muestreador fue normalmente arrastrado a 4 nudos recorriendo una distancia de 1 milla náutica, cubriéndose aproximadamente 740 m² de superficie marina a una profundidad de 10-30 cm.

Después de cada arrastre las partículas fueron extraídas por medio de pinzas y espátulas y luego de lavadas dos veces con agua destilada se secaron a temperatura ambiente y se pesaron. Aquellas muestras que presentaban partículas frescas y semilíquidas, se les realizó una extracción con Cl_2C y una vez evaporado éste, se pesaron. Los extractos en hexano de las partículas escogidas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard mod. 5840 A equipado con columnas de 2.5 m × 3.2 mm d.i. (3,8% SE-30 sobre Chromosorb W 80-100). La temperatura fue programada desde 100° C hasta 300° C, a 10° C/min usando nitrógeno como gas portador.

RESULTADOS Y DISCUSION

Además de una variada cantidad de partículas de alquitrán, el contenido de las muestras consistía de: plancton, fragmentos de algas, larvas de peces y

crustáceos, insectos terrestres, trozos de madera pequeños, plástico y otras basuras flotantes.

Las partículas de alquitrán recogidas fueron de diferentes tamaños, consistencia y apariencia. El tamaño varió desde partículas de 1 mm o menos de diámetro hasta bolas de 3 cm de diámetro, siendo estas últimas excepcionalmente encontradas. En cuanto a consistencia unas eran algo fluidas y otras bastante duras. En apariencia la mayoría eran negras o marrón pardo; algunas de las negras tenían zonas de color marrón que podría ser indicación de un revestimiento de algas, bacterias u otros microorganismos.

En la figura 1 se da la distribución de las cantidades de partículas de alquitrán obtenidas en el mar de Alborán durante Octubre de 1981 y Mayo de 1982. Como se observa en cada uno de los 34 arrastres realizados se recogieron partículas de alquitrán, existiendo una gran variabilidad, con valores que oscilaron desde una concentración de 0.01 mg/m^2 hasta 6.15 mg/m^2 siendo la media aritmética 0.80 mg/m^2 . Este valor es inferior a los valores señalados por Horn et al. (1970) y Morris et al. (1975), de 11.0 y 6.5 mg/m^2 respectivamente, siendo por el contrario ligeramente superior al dado por Ros y Faraco, (1978), que en la expedición Alborán 76 encontraron un valor medio de 0.56 mg/m^2 .

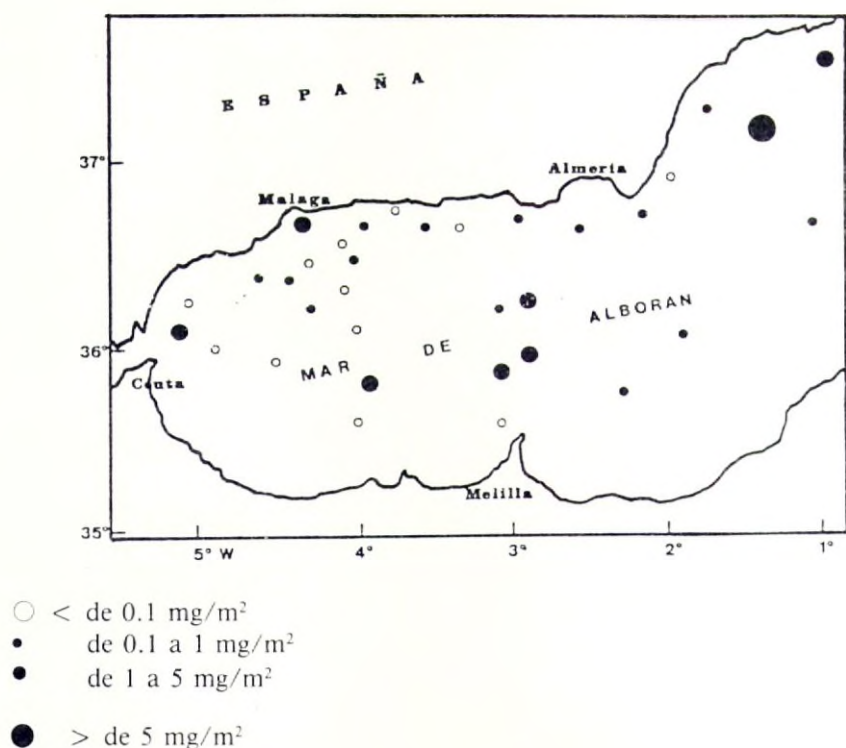


FIG. 1.— Localización de las estaciones de muestreo. El tamaño de los círculos indican cantidades relativas de alquitrán.

También en la figura 1 se observa que los valores máximos se han obtenido en las zonas de mayor tráfico de buques petroleros, así como en las cercanías del Puerto de Málaga.

Agrupando los valores obtenidos y siguiendo la distribución de categorías usadas por Wong et al. (1976), el 35.3% de las muestras contenían menos de 0.1 mg alquitrán/m², lo que se considera como una contaminación en el estado de trazas; el 41.1% tenían una concentración entre 0.1 y 1 mg/m², que es clasificada como una contaminación media; 20.6% contenían entre 1 y 5 mg/m² lo que indica una alta concentración y por último un 3% de las muestras contenían más de 5 mg/m² que es indicativa de una contaminación muy alta.

En la figura 2 se ha representado el diagrama de la distribución de frecuencia de los logaritmos de los valores obtenidos y en la tabla I se dan los resultados de la concentración de alquitrán y de las transformaciones logarítmicas de los mismos.

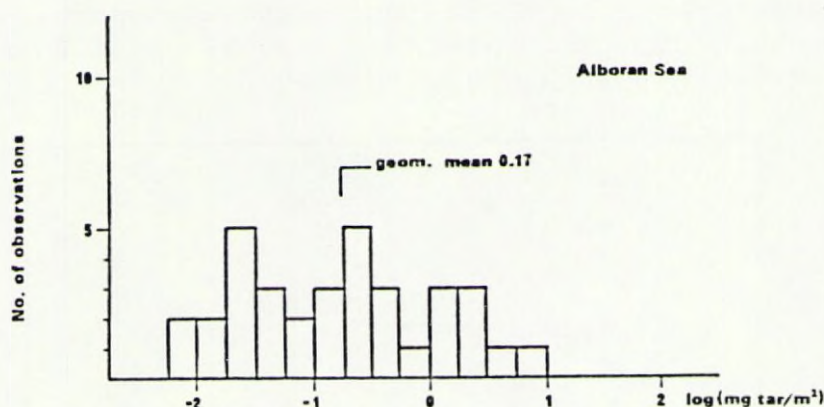


FIG. 2. — Distribución estadística de las observaciones.

TABLA I

Concentración de alquitrán en las aguas superficiales del Mar de Alborán, incluyendo sus transformaciones logarítmicas.

n.º muestras	conc. media	±SD	media log. conc.	media geom.
34	0.80	1.39	-0.77	0.17

En los datos obtenidos se observa una gran variabilidad y por consiguiente una alta desviación estandar que es indicativa del grado de dispersión de la distribución de las partículas de alquitrán por lo que la media geométrica será más representativa de la tendencia central de la distribución que la media aritmética.

De acuerdo con los datos no existen diferencias significativas entre los re-

sultados obtenidos durante la Campaña Alborán 76 en el Mar de Alborán y los valores encontrados por nosotros en aguas de la misma zona.

Al objeto de obtener una mayor información acerca de las posibles fuentes de los residuos, partículas de alquitrán procedentes de 15 de los muestreos realizados en la Campaña Alborán 81, se analizaron por cromatografía de gases.

Los cromatogramas muestran casi mayoritariamente un componente principal de ceras parafinicas tal como indican Butler et al. (1973). Se observa asimismo una variación entre los componentes resueltos de las diferentes muestras debido probablemente a la distinta procedencia, edad y tiempo de exposición a los elementos.

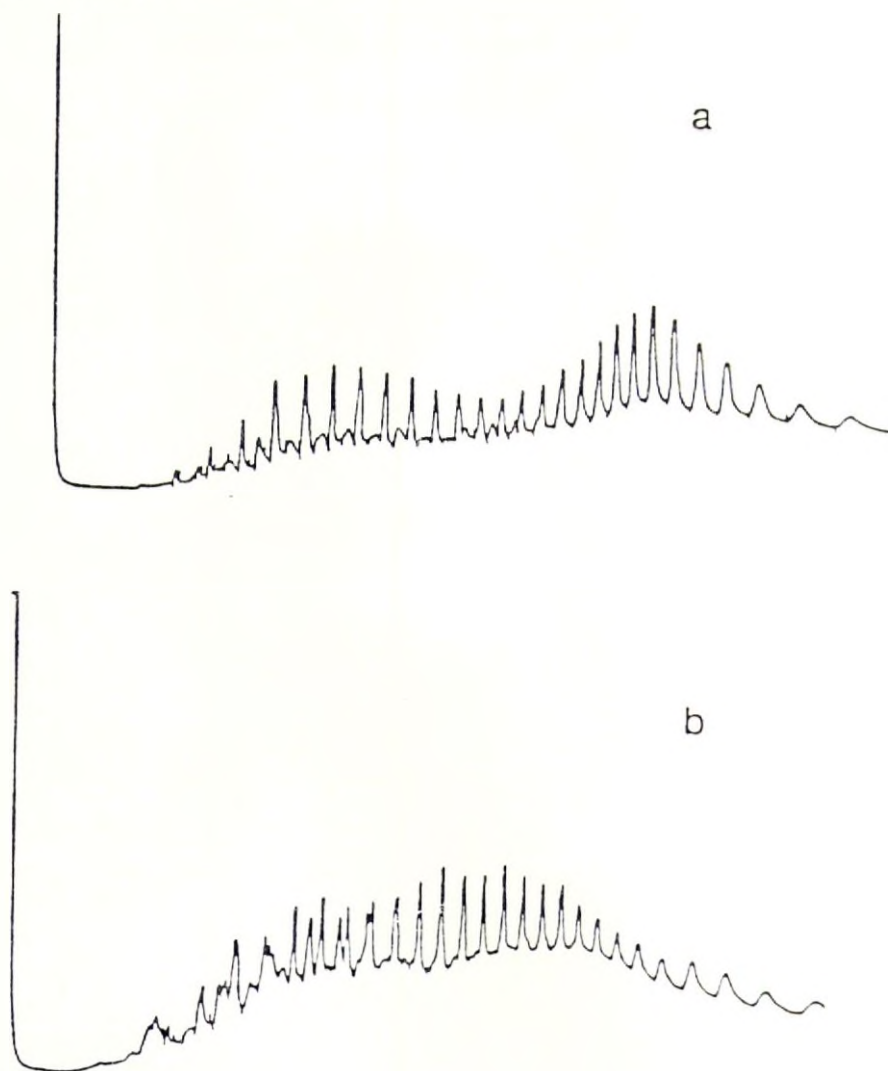


FIG. 3. — Perfiles cromatográficos de los extractos en hexano de las partículas de alquitrán.

En la figura 3 hemos reproducido alguno de los cromatogramas de las muestras escogidas. El 35% de los cromatogramas de las partículas analizadas presentaron una distribución bimodal de picos, similar a la de la figura 3a; esta distribución es típica del residuo semiviscoso o fango de petróleo crudo, que queda en los tanques después de la descarga del petróleo y es introducido en el mar debido a los procesos de deslastre y lavado de dichos tanques. El resto de los cromatogramas indican partículas procedentes de un petróleo crudo más o menos degradado. (Fig. 3b).

Podemos concluir diciendo que los análisis cromatográficos revelan que la mayor fuente de alquitrán pelágico en el Mar de Alborán es la descarga de aguas de lavado y deslastre de tanques por los buques petroleros. Asimismo es evidente que la composición de las partículas de alquitrán analizadas no guarda relación alguna con la zona de muestreo.

REFERENCIAS

- (1) HORN, M.H., TEAL, J.M. y BACKUS, R.H. (1970). Petroleum lumps on the surface of the sea. *Science*, 168, 245-246.
- (2) SAMEOTO, D.D. y JAROSZYNSKI, L.O. (1969). Otter surface sampler; a new neuston net. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 25, 2240-2244.
- (3) MORRIS, B.F., BUTLER, J.N. y ZSOLNAY, A. (1975). Pelagic Tar in the Mediterranean Sea, 1974-1975. *Eviron. Cons.* 2, 275-281.
- (4) ROS, J y FARACO, F. (1978). Pollution par les hydrocarbures des eaux superficielles de la Méditerranée Occidentale, Première partie: Boules de goudron. IVes Journées d'études sur les pollutions marines en Méditerranée, Antalya, C.I.E.S.M. 111-115.
- (5) WONG, C.S., GREEN, D.R. y CRETNEY, W.J. (1976). Distribution and source of pelagic tar on the Pacific Ocean. *Mar. Poll. Bul.*, 7, 102-106.
- (6) BUTLER, J.N., MORRIS, B.F. y SASS, J. (1973). Pelagic tar from Bermuda and the Sargasso Sea. Bermuda Biological Station Special Publication n.º 10.
- (7) DE ARMAS, J.D., BRAUN, J.G. y REAL, F. (1982). Distribución de partículas de alquitrán pelágico en aguas de las Islas Canarias. *Bol. Inst. Esp. de Oceanogr.* (En prensa).

CONDICIONES OCEANOGRÁFICAS EN VERANO EN AGUAS DE LAS ISLAS CANARIAS

J.E. Escáñez, J.E. Villamandos y M.T.G. Santa María.

Centro Costero de Canarias.

Instituto Español de Oceanografía.

Carretera de San Andrés s/n. Santa Cruz de Tenerife.

Islas Canarias.

RESUMEN

En Septiembre de 1979 se realizó la Campaña «Canarias I» en el B/O «Cornide de Saavedra», cubriendo con amplitud toda el área de las Islas Canarias (desde 26° N hasta 30° N y desde 12° W hasta 21° W). Se estudiaron 69 estaciones desde la superficie hasta el fondo con determinación de los parámetros oceanográficos básicos. En la presente comunicación se han seleccionado algunas estaciones extremas y una central que dan una idea de las condiciones oceanográficas en verano.

En general, los valores de oxígeno en superficie son algo inferiores a 5 cc O₂/l, observándose ligeros máximos en los primeros 100 metros. A una profundidad de 800-1000 metros los valores pasan por un mínimo de alrededor de 3 cc O₂/l, lo que coincide con los máximos de fosfatos y nitratos, debido a procesos de regeneración más acusados. Los máximos encontrados en las estaciones seleccionadas han sido 2.08 μ atom-g P-PO₄/l y 29.7 μ atom-g N-NO₃/l. El silicato, por otra parte, tiene normalmente el máximo junto al fondo con valores de hasta 38.5 μ atom-g Si-SiO₄/l a unos 300 metros de profundidad. Los nitritos suelen presentar el típico máximo alrededor de la termoclina, observándose valores débiles y próximos a 0.10 μ atom-g N-NO₂/l.

La distribución vertical de la clorofila en la columna de los primeros 200 metros muestra máximos alrededor de la termoclina con valores de hasta 0.25 mg/m³, siendo el orden de 0.10 mg/m³ en aguas superficiales.

SUMMARY

In September 1979 the cruise «Canarias I», was carried out in the R/V «Cornide de Saavedra», covering extensively the whole area of the Canary Islands (from 26° N to 30° N and from 12° W to 21° W). 69 stations from the surface to the bottom were studied to determine the basic oceanographic parameters. In the present report some extreme stations, and one central one, have been selected which give an idea of the oceanographic conditions in Summer.

In general, the oxygen values on the surface are somewhat lower than 5 cc O₂/l, observing weak maximums in the first 100 metres. At a depth of 800 to 1000 metres, the values pass through

a minimum of about 3 cc O₂/l, which coincides with the maximums of phosphates and nitrates due to more marked regeneration processes. The maximums found in the selected stations were 2.08 μ g-at P-PO₄/l and 29.7 μ g-at N-NO₃/l. The silicate, on the other hand, normally has its maximum next to the bottom with values of up to 38.5 g-at Si-SiO₄/l at a depth of some 3000 metres. The nitrites usually show their typical maximum around the thermocline, observing weak values of about 0.10 μ g-at N-NO₂/l.

The vertical distribution of chlorophyll in the column of the first 200 metres shows maximums around the thermocline with values of up to 0.25 mg/m³, being in the order of 0.10 mg/m³ in surface waters.

INTRODUCCION

Estudios sobre las condiciones oceanográficas en aguas de las Islas Canarias han sido realizados en lo referente a Oceanografía Física por Mascareño y Molina (1), Mascareño (2), Molina(3-5) y Molina y Laatzen (6-7). Paralelamente a estos, se han realizado otros de Oceanografía Química y Ecología Plancónica teniendo algunos de ellos por objetivo fundamental el conocimiento de variaciones estacionales. Esta información se puede encontrar en los trabajos de De León y Braun (8), Braun y De León (9), Braun (10) y Braun, De Armas y Real (11).

Sistemáticamente, el estudio oceanográfico más exhaustivo que se ha efectuado en el área de las Islas Canarias, tuvo lugar en la Campaña «Canarias I», realizada a bordo del B/O «Cornide de Saavedra» en Septiembre de 1979, en la que se determinaron parámetros físicos, químicos y biológicos desde la superficie hasta el fondo del océano, cubriendo un área que se extiende desde 26° N hasta 30° N y desde 12° W hasta 21° W.

En la presente comunicación se han seleccionado algunas estaciones extremas y una central que dan una idea de las condiciones oceanográficas en verano.

MATERIAL Y METODOS

Las estaciones fueron muestreadas hasta el fondo con botellas Nansen y Niskin. En las estaciones seleccionadas la máxima profundidad batimétrica fue 4.400 metros y la máxima profundidad de muestreos 3.548 metros.

El oxígeno se determinó por el método Winkler; el fosfato, nitrato, nitrito y silicato, siguiendo adaptaciones de Strickland y Parsons (12) y la clorofila, a partir de la metodología propuesta por SCOR/UNESCO (13).

RESULTADOS Y DISCUSION

Con respecto a la distribución del oxígeno con la profundidad, pueden observarse en ambas estaciones valores en superficie próximos a 5 cc O₂/l (fig. 1 y 2), presentándose ligeros máximos en los primeros 100 metros para disminuir a continuación progresivamente hasta alcanzar valores del orden de 3 cc O₂/l

a los 800-1000 metros de profundidad. A partir de este mínimo los valores aumentan progresivamente hasta alcanzar en el fondo cifras análogas a las de superficie. Esta distribución resulta típica de la zona centro-oriental del Océano Atlántico Norte.

Los valores superficiales de fosfatos son relativamente bajos en los primeros 100 metros, dentro del intervalo $0.01-0.09 \mu \text{ atom-g P-PO}_4/\text{l}$. Alrededor de la termoclina los valores aumentan hasta la profundidad de 800-1000 metros, observándose un máximo de $2.08 \mu \text{ atom-g P-PO}_4/\text{l}$. Después de este máximo los valores disminuyen algo y se hacen relativamente constantes hasta el fondo del océano, situándose alrededor de $1.60 \mu \text{ atom-g P-PO}_4/\text{l}$ (fig. 1 y 2).

Como era de esperar la distribución de nitratos es análoga, con aguas pobres superficiales de $0.0-0.4 \mu \text{ atom-g N-NO}_3/\text{l}$. A continuación existe un aumento paralelo al de fosfatos para alcanzar el máximo a las mismas profundidades con cifras de hasta $29.7 \mu \text{ atom-g N-NO}_3/\text{l}$. Ya a partir de los 100 metros los valores se hacen constantes y del orden de $20 \mu \text{ atom-g N-NO}_3/\text{l}$ (fig. 3 y 4). Los máximos de fosfatos y nitratos están relacionados con los mínimos de oxígeno. Son debidos a la oxidación de la materia orgánica que en esa profundidad alcanza su máximo valor según se desprende de los resultados obtenidos del fósforo regenerado.

Los silicatos que presentan valores muy pequeños en los primeros 100 metros en el intervalo $0.0-0.6 \mu \text{ atom-g Si-SiO}_4/\text{l}$, aumentan progresivamente hasta el fondo del océano, alcanzando en agua profunda cifras de hasta $38.5 \mu \text{ atom-g Si-SiO}_4/\text{l}$.

Los nitritos presentan los máximos típicos alrededor de la termoclina aunque en estas estaciones no se aprecian valores excesivamente altos. Un valor medio próximo a $0.10 \mu \text{ atom-g N-NO}_2/\text{l}$ sería el del máximo en la columna de 0-200 metros (fig. 5 y 6). En ocasiones este valor máximo, lo suele ser de toda la columna de agua hasta el fondo. Esto no ocurre en la mayor parte de las estaciones, en donde la cantidad de nitrito en el fondo iguala y, a veces, hasta supera al máximo de superficie.

La distribución vertical de la clorofila presenta los máximos típicos en agua profunda y alrededor de la termoclina, con valores de hasta 0.25 mg/m^3 , siendo del orden de 0.10 mg/m^3 en aguas superficiales. En las figuras 5 y 6 se puede observar la analogía de distribuciones verticales entre el nitrito y la clorofila.

Del estudio de los anteriores parámetros, se desprende que existe una cierta uniformidad en los mismos, considerando estaciones norte-sur y este-oeste. Esto no ocurre, por supuesto, en parámetros como la temperatura o la salinidad, en donde existe una variación de este a oeste, con valores más bajos en las estaciones orientales como ya observaron Mascareño y Molina (1) y se reflejó en la presente campaña.

Las distribuciones aquí propuestas representan, aproximadamente, las condiciones típicas de verano en el Océano Atlántico Nororiental de la región de las Islas Canarias. Un estudio más a fondo a las 69 estaciones muestreadas se está llevando a cabo para lograr un mejor conocimiento de las condiciones oceanográficas medias en verano.

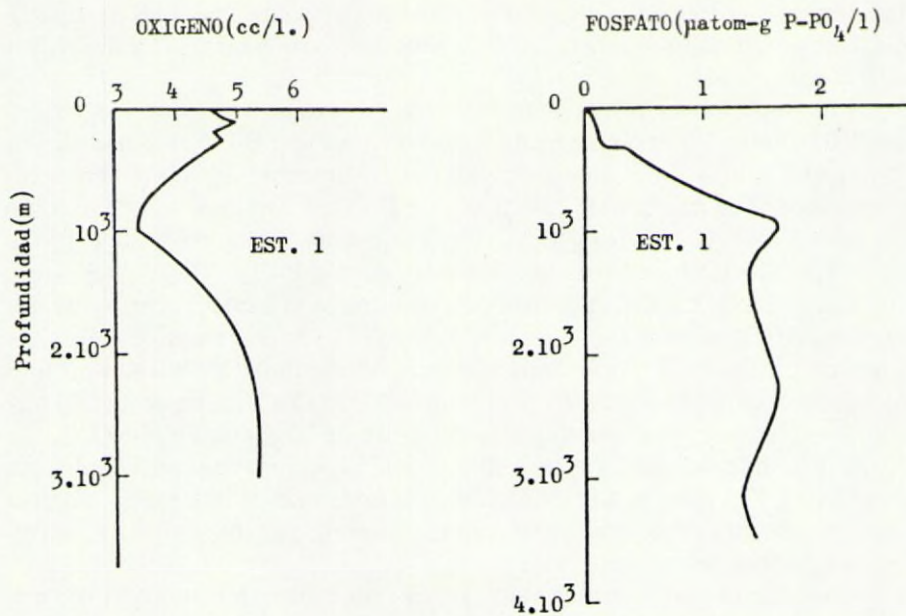


FIG. 1

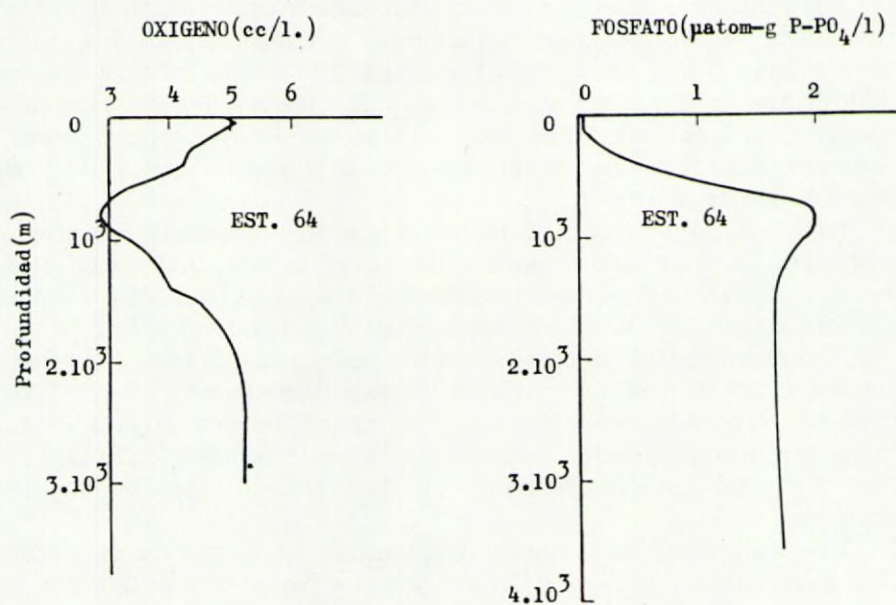


FIG. 2

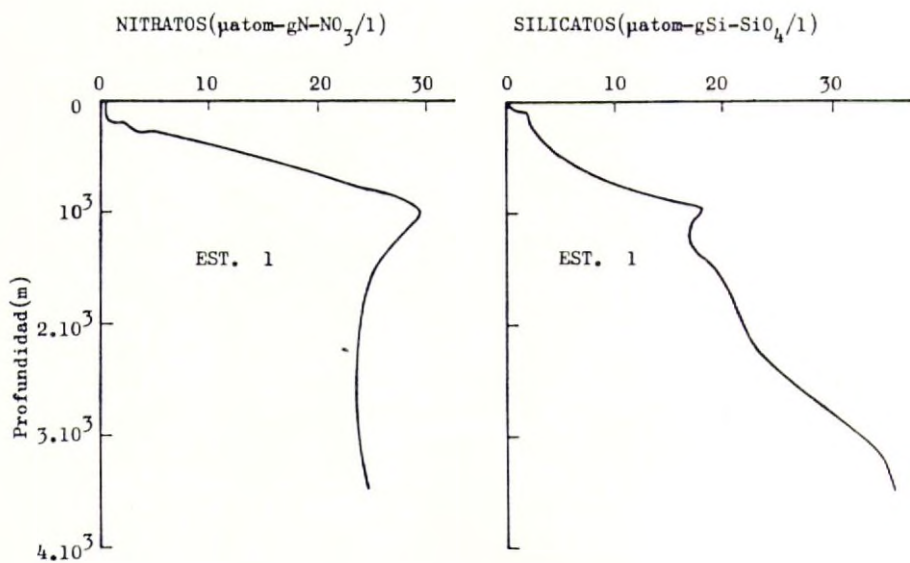


FIG. 3

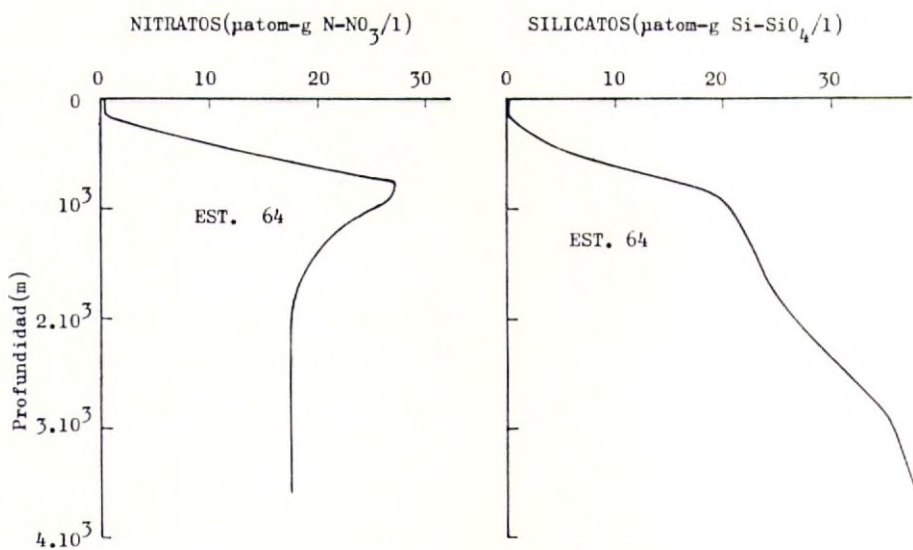


FIG. 4

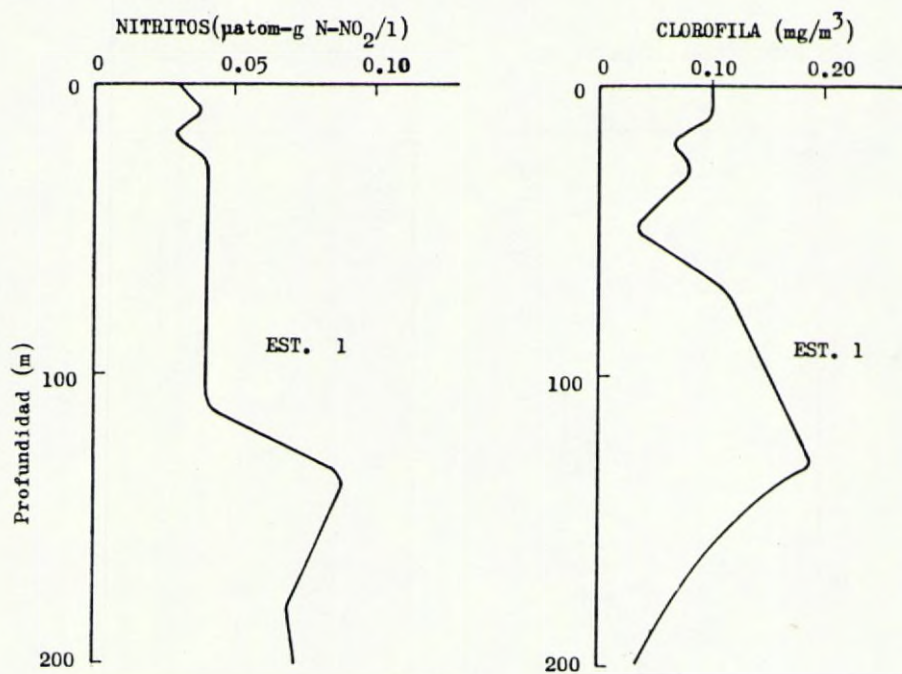


FIG. 5

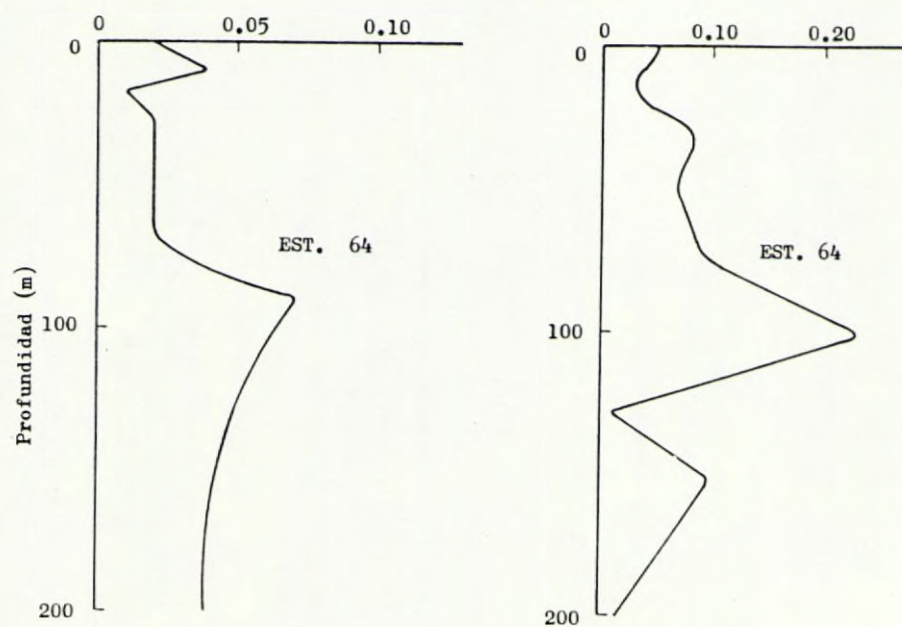


FIG. 6

REFERENCIAS

- (1) MASCAREÑO, D. y MOLINA, R. (1970). Contribution a L'Etude de L'Upwelling dans la zone Canarienne-Africaine. Rapp. Proc. Verb., 159, 61-73.
- (2) MASCAREÑO, D. (1972). Algunas consideraciones oceanográficas de las aguas del Archipiélago Canario. Bol. Inst. Esp. Oceanog. Boletín n.º 158.
- (3) MOLINA, R. (1973). Contribution to the study of the Canary Current. 61 Statutoy Meeting of ICES, Lisboa.
- (4) MOLINA, R. (1976). Consideraciones sobre la corriente de Canarias. II Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica, Comunicaciones, Vol. 3, 1567-1588.
- (5) MOLINA, R. (1981). Hidrología y corrientes en la región canario-marroquí, entre cabo Juby y cabo Sim. Campaña Cineca I. Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica, Comunicaciones, 1167-1195.
- (6) MOLINA, R. Y LAATZEN, F.L. Hidrología en la región comprendida entre las Islas Canarias orientales, Marruecos y Madeira. Bol. Inst. Esp. oceanog. (en prensa).
- (7) MOLINA, R. y LAATZEN, F.L. Corrientes en la región comprendida entre las Islas Canarias orientales, Marruecos y las Islas de Madeira. Campaña «Norcanaria 1». Revista de Geofísica. (en prensa).
- (8) DE LEON, A.R. y BRAUN, J.G. (1973). Ciclo anual de la producción primaria y su relación con los nutrientes en aguas canarias. Bol. Inst. Esp. Oceanog. Boletín n.º 167.
- (9) BRAUN, J.G. y DE LEON, A.R. (1974). Variaciones en la productividad primaria en aguas canario-africanas. Bol. Inst. Esp. Oceanog. Boletín n.º 176.
- (10) BRAUN, J.G. (1980). Estudios de producción en aguas de las Islas Canarias. I. Hidrografía, nutrientes y producción primaria. Bol. Inst. Esp. Oceanog. (Boletín n.º 285). 5 (4), 147-154.
- (11) BRAUN, J.G., DE ARMAS, J.D. y REAL, F. (1982). Production studies in Canary Island waters. Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer, 180, 219-220.
- (12) STRICKLAND, J.D.H. y PARSONS, TR. (1972). A Practical Handbook of Seawater Analysis. Fish. Res. Bd. Canada. Bull. 167.
- (13) SCOR/UNESCO (1966). Determination of photosynthetic pigment in sea water. Monographs on oceanographic methodology. Publ. Unesco.

UTILIZACION DE ANALISIS DE NUTRIENTES INORGANICOS PARA CRITERIOS DE CONTROL EN AGUAS LITORALES DE LAS ISLAS CANARIAS

M. J. Rueda y O. Llinás.

Centro de Tecnología Pesquera.

Excmo. Cabildo Insular de Gran Canaria.

(Las Palmas)

RESUMEN

Se presenta la utilización de diagramas estadísticos T-S-Nutrientes, como herramienta para la determinación de la «naturalidad» de las aguas litorales en las islas de Lanzarote, Fuerteventura y Gran Canaria, en base a los análisis realizados sobre 2.000 muestras tomadas entre los años 1978 y 1985.

SUMMARY

The control of «naturalness» in coastal waters from Lanzarote, Fuerteventura and Gran Canaria islands through statistics T-S-Nutrients diagram is presented, with base in analisis maked over 2,000 samples taked between. 1978-1985.

INTRODUCCION

El esfuerzo investigador que en relación a los cultivos marinos se viene realizando en el Archipiélago Canario (1), (2) y el comienzo de las primeras tentativas de carácter industrial en la misma dirección, han evidenciado la necesidad de establecer criterios que permitan conocer la «calidad de origen» de las aguas a utilizar en las instalaciones.

Es obvio, que definir algunas condiciones naturales es simple, puesto que, para las derivadas de la actividad humana esta naturalidad es su ausencia. Sirven de ejemplo la concentración de E. Coli, partículas flotantes, espumas, aceites, grasa, hidrocarburos o cualquier sustancia indeseable de origen antropogénico, por tanto, la cuestión planteada para ellas es determinar cual es el aumen-

to tolerable, en función de la capacidad de degradación de las aguas del mar en el área concreta que se trate de gestionar, sin perder de vista al mantenimiento a largo plazo de las condiciones propias del medio marino.

Para las propiedades que el agua de mar posee por sí, y que se ven modificadas por las aportaciones exógenas, la cuestión planteada es: De la enorme cantidad de contenidos y propiedades físicas, químicas y biológicas ¿Cuáles son aquellas que pueden servir de indicadores? y ¿Cuáles sus valores naturales o de origen? En lo que se refiere al primer aspecto, son útiles los trabajos realizados a nivel general. El segundo aspecto tiene un componente de ineludible responsabilidad zonal, ya que, determinado valor de una propiedad que en un área dada puede ser considerado normal, en otra puede indicar una fuerte modificación de las condiciones naturales, en este sentido se enmarca el presente trabajo.

METODOLOGIA

Los datos utilizados en la presente comunicación, son un conjunto de 2.000 muestras que se distribuyen temporalmente entre 1978 y 1985, y geográficamente en las posiciones representadas en la figura 1, y se han obtenido como parte de diversos programas realizados. Son tres series anuales con frecuencia mensual de muestreo en tres niveles de profundidad creciente, zona intermareal, litoral (desde la zona intermareal hasta 20 metros de profundidad) y extralitoral (entre 25 y 100 m de profundidad). Sobre las muestras tomadas en los diversos puntos se realizaron análisis de parámetros químico-físicos y biológicos diversos, acompañando siempre la toma de muestras la medición de la temperatura in-situ.

Las temperaturas han sido medidas con termómetro de varilla graduados a la décima y calibrados, o con termómetros reversibles protegidos también calibrados.

Las Salinidades fueron medidas mediante Salinómetro de Inducción (Plessey Environmental Systems mod. 6230 N) y calculadas según las Tablas Internacionales UNESCO (1966) (3) y convertidas a la nueva escala de salinidad práctica siguiendo las recomendaciones de UNESCO (1981) (4).

Los nutrientes han sido determinados mediante Autoanalizador Technicon, siguiendo los métodos propuestos por Strickland y Parson (1972) (5).

RESULTADOS

El estudio y utilización continuada de los diagramas T/S para aguas superficiales que hemos venido realizando en los últimos años que ha dado lugar a diversas comunicaciones y publicaciones (6-8), nos ha permitido calibrar la potencia de esta herramienta para la caracterización e individualización de ciertas propiedades del agua de mar (9-10).

La utilización en aguas superficiales se ve limitada en general a la disponibilidad de series temporales continuadas que producen la transformación del diagrama T/S clásico en un diagrama estadístico (11-12).

Se puede observar con claridad que los diagramas dan de forma sinóptica evidente la mayor información conjunta de estos parámetros, si además se trazan sobre él isolíneas de concentración de compuestos de nitrógeno y fósforo, que son elementos reveladores de los aportes de aguas residuales urbanas domésticas, obtendremos los diagramas T/S/N o T/S/P, que proponemos como herramienta de control de la naturalidad en las aguas litorales de los lugares señalados.

La línea de trazo continuo de la figura 2, encierra una superficie sobre la que se sitúan los valores más frecuentes de temperatura y salinidad, y que tienen una concentración de nitratos inferior a 4 microátomos-gramo de N como nitrato por litro, valor que fijamos como límite máximo para los posibles aumentos estacionales naturales, con un margen conservador si atendemos a los valores señalados por la biografía en aguas de Canarias (13-15).

El aumento de la concentración de nitrato se produce como se puede ver en el mismo gráfico a partir de la zona cerrada hacia salinidades más bajas, lo que podría llevar a confusión con un origen clásico de afloramiento costero, si no se tuviera en cuenta otros factores, como puede ser la relación N/P absolutamente descompensadas en las muestras de concentraciones más elevadas, la situación de salinidades bajas junto a altas temperaturas y la propia distribución espacio-temporal de los valores. Con todo, hasta que no se complete un ciclo anual de muestreo litoral, un ejemplo de sus resultados en las figuras 3 y 4, con secciones desde el litoral hasta los 20 m. de profundidad con los perfiles verticales correspondientes, no se ha podido afirmar el origen terrígeno de tales aumentos.

Las figuras señaladas son un caso muy claro de aporte terrestre en aguas poco densas y de alta concentración en nitrógeno que se sitúan sobre las más densas y oligotróficas. Los perfiles perpendiculares a la costa han permitido confirmar que la baja salinidad asociada en la generalidad de los casos a los valores altos de concentración de nitrógeno, no son afloramientos naturales sino aportes terrígeno en sentido estricto.

Los valores bajos de temperaturas con valores frecuentes de salinidad, presenta sin embargo, una interpretación más difícil para sus valores elevados en concentración de nitrógeno, muy probablemente pueda encontrarse mezcla de los valores más altos de origen natural con otros de origen terrestre, aunque no existe en la bibliografía valores de tal magnitud en áreas más separadas de la costa, o podría tratarse de fenómenos locales de evaporación intensa, por lo que su situación fuera del límite fijado es precautoriamente adecuada.

La línea que cierra el área hacia salinidades más altas no lo hace frente a valores más altos de la concentración de nitratos que en esta zona se han encontrado, sino por la muy baja frecuencia, por lo que los puntos fuera de este límite deben recibir también una nueva atención.

Se ha de considerar que las aguas superficiales en torno al Archipiélago forman parte del transporte general del área con dirección SSW, cuyas propiedades de salinidad y nutrientes son bien conocidas y bastante estables, lo que junto con la configuración de la costa y la escasez de lluvias colabora sustancialmente a la aplicabilidad de estos diagramas.

CONCLUSIONES

La metodología presentada es una herramienta sencilla y económica para el control de la naturalidad de las aguas litorales de las islas de Lanzarote, Fuerteventura y Gran Canaria respecto de su principal agente modificador que son las aguas residuales urbano-domésticas, que será útil a las experiencias incipientes de cultivos que en sus primeras fases no podrán abordar la disponibilidad de equipos y personal especializado para el control de calidad de las aguas en sus instalaciones.

Marginalmente puede resultar de interés para los estudios del medio litoral, botánicos y zoólogos que necesiten una referencia sencilla de las condiciones ambientales de sus lugares de muestreos o experimentación.

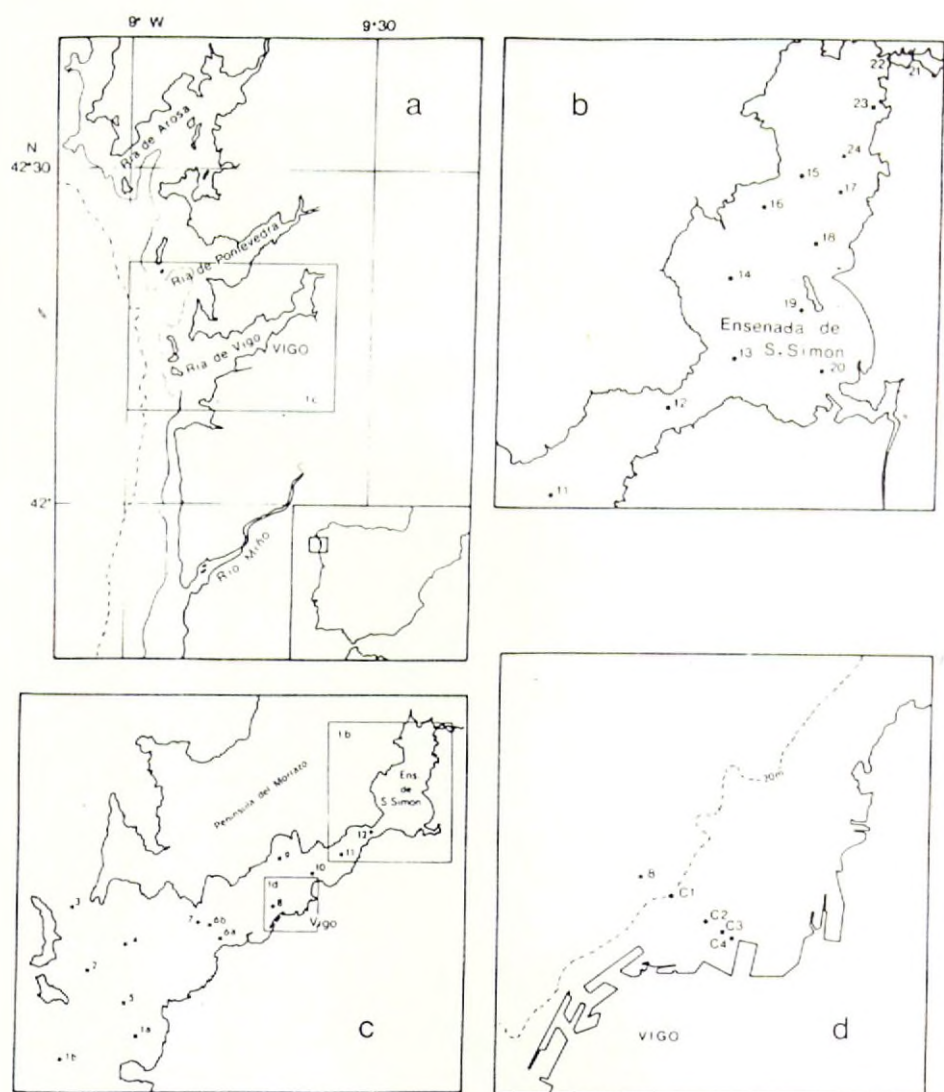


FIG. 1.— Situación de las áreas de muestreo.

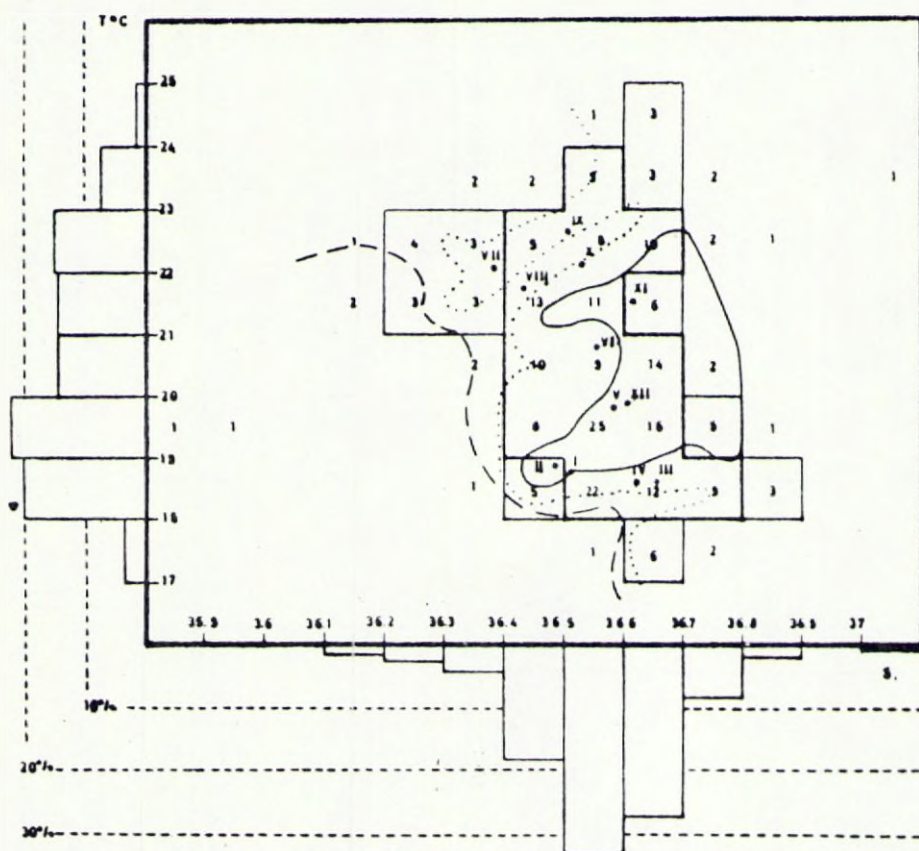


FIG. 2.— Diagrama T-S-Nitratos + Nitritos. Los números indican la cantidad de decenas redondeadas a la decena superior, a fin de que no se perdieran valores significativos menos frecuentes. Los puntos señalados con numeración romana indican la posición de las medias mensuales de todos los valores. Los valores de concentración de nitrato + nitrito crecen desde los valores menores de 4 microátomos-gramo como nitrógeno por litro encerrados en la curva de trazo continuo, hacia los valores mayores de 10 tras la curva de trazo discontinuo. Los polígonos de línea continua encierran áreas de frecuencia similar.

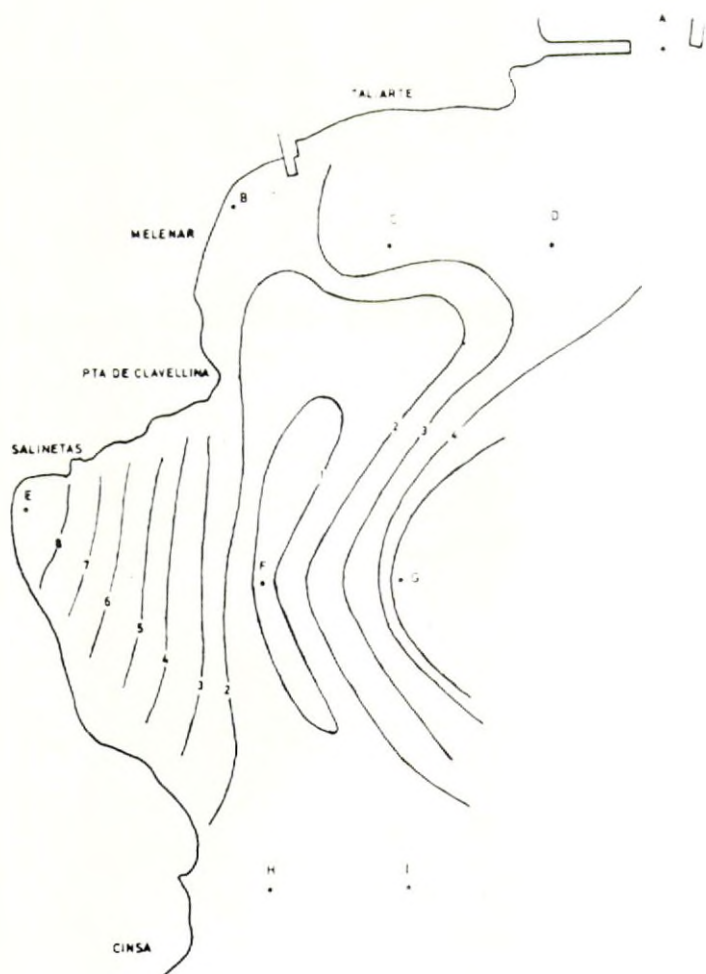


FIG. 3.— Distribución superficial de la concentración de nitrato + nitrito en microátomos-gramo por litro en la zona señalada en el Este de la isla de Gran Canaria en febrero de 1980, donde queda bien reflejado el origen terrestre de las altas concentraciones.

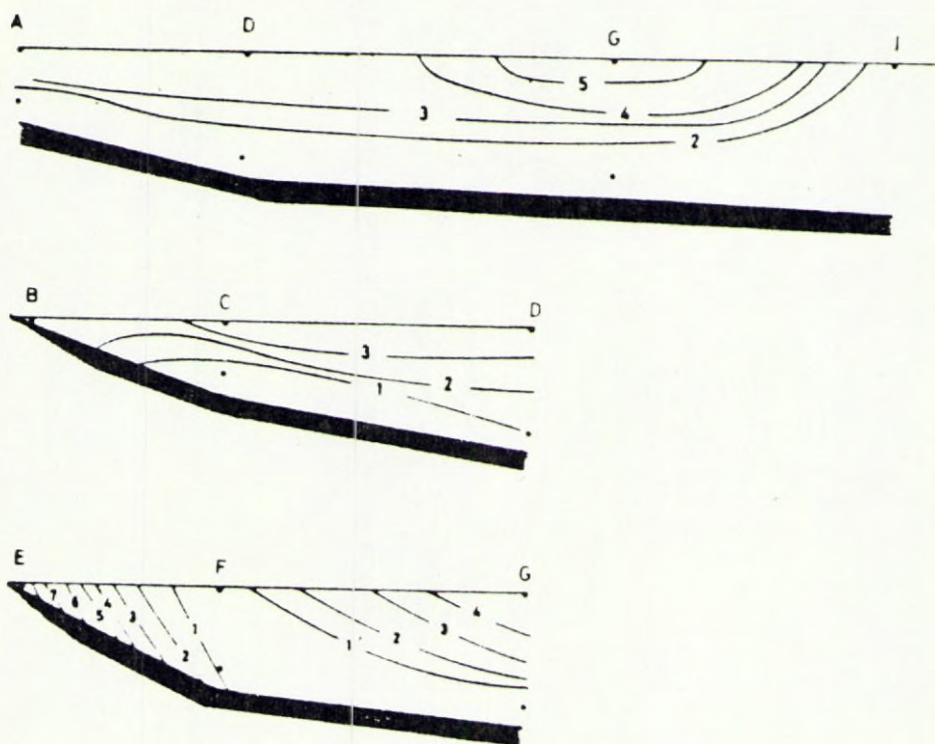


FIG. 4. — Secciones verticales correspondientes al mismo área y fecha de la figura 3, donde se puede observar la situación de las aguas con valores altos de concentración de nitratos + nitritos en superficie y en la costa.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BRAVO DE LAGUNA, J. (1983). Instalación de Cultivos Marinos Artificiales en el Litoral Canario. Consejería de Agricultura y Pesca, Las Palmas.
- (2) FERNANDEZ-PALACIOS, H. y otros. (1983). Plan de Investigación para el Establecimiento de Cultivos Marinos en el Archipiélago Canario. Consejería de Agricultura y Pesca, Las Palmas.
- (3) UNESCO. (1966). Table 1, in International Oceanographic Tables. National Institute of Oceanography of Great Britain and UNESCO, Paris.
- (4) UNESCO. (1981). Background Papers and Supporting Data on the Practical Salinity Scale 1978. Doc. Tecn. de la UNESCO sobre Ciencias del Mar, n.º 37, Paris.
- (5) STRICKLAND, J.D.H. y PARSONS, T.R. (1972). A Practical Handbook of Sea Waters Analysis. Fisheries Res. Bd., Canada.
- (6) LLINAS, O. y FRAGA, F. (1982). Nutrient Salts in the Contact Zone of the North and South-Atlantic Central Water. Joint Oceanographic Assembly, Halifax, Canada.
- (7) FRAGA, F., BARTON, E.D. and LLINAS, O. (1983). The Concentration of Nutrients Salts in «Pure» North and South Atlantic Central Waters. Symposium on Upwelling Areas, Barcelona.
- (8) LLINAS, O. FRAGA, F. and BARTON, E.D. (1983). Nutrients Distributions in the Central Water Mass Front Near Cabo Blanco. Symposium on Upwelling Areas, Barcelona.
- (9) MAMAYEV, O.I. (1975). Temperature-Salinity Analysis of World Ocean Waters. Elsevier, Amsterdam.
- (10) ANDREU, P. (1984). *Squilla Decipiens* (Decapoda) en el Mediterráneo Occidental. Diagrama T-S Plankton. Res. Exp. Cient. 12, pp. 23-30.
- (11) MONTGOMERY, R.B. (1955). Characteristics of Surface Water at Weather Ship I. Pap. Mar. Biol. Oceanogr. Deep-Sea Res., Suppl. 3.
- (12) COCHRANE, J.D. (1956). The Frequency Distribution of Surface Water Characteristic in the Pacific Ocean. Deep-Sea Res., 4(1).
- (13) BRAUN, J.G. (1980). Production Studies in Canary Island Waters, I. Hydrography, Nutrients and Primary Production. Bol. Ins. Esp. Ocean., Tomo V, n.º 265, pp 148-154.
- (14) BALLESTER, A. et al. (1977). Resultados Preliminares de la Campaña Nauca 77. Informe I.N.I.P., Barcelona.
- (15) DE LEON, A.R. y BRAUN, J.G. (1973). Ciclo anual de la producción primaria y su relación con los nutrientes en aguas de Canarias. Bol. Ins. Esp. Ocean., n.º 167.

DETERMINACION DE PARAMETROS FISICO-QUIMICOS DE AGUAS DEL PUERTO DE CADIZ.

*I. Caro Pina, F. Barbadillo Jover,
D. Caburrasi Aires, F. Casas Pajares,
J. González Gómez, M. Muñoz Alvarez,
J. Roquette Castro e I. Ruiz Alvarez
(Curso de Fundamentos de Química Marina)
y J. L. López Ruiz*

Departamento de Química de la UNED.
Plaza San Antonio, 2. 11003 Cádiz.

RESUMEN

Presentamos los resultados de los estudios de laboratorio durante un Curso de Química Marina (UNED, 1984/85). El principal objetivo de trabajo es el de introducir a químicos recién licenciados en las técnicas analíticas más usuales en química marina.

Los parámetros analizados son: O_2 disuelto, sulfatos, sulfuros, ortofosfatos, bromuros, densidad, conductividad, salinidad, calcio y magnesio.

SUMMARY

We offer the results of the laboratory studies in a Marine Chemistry Course (UNED, 1984/85). The chief aim of the work is introducing newly graduated chemists into the most usual analytical techniques.

The analyzed parameters are: dissolved oxygen sulphates, sulphides, orthophosphates, bromides, density, conductivity, salinity, calcium and magnesium.

INTRODUCCION

Se presentan los datos obtenidos en los análisis realizados a lo largo de unas Prácticas de laboratorio, correspondientes al Curso 84-85 de Fundamentos de Química Marina, desarrollado en el Centro UNED de Cádiz.

Se han tomado muestras desde diciembre de 1984 a mayo de 1985, en una estación situada en el puerto de yates del Club Náutico de Cádiz, dentro del muelle

comercial (Figura 1). El agua de mar ha sido filtrada por papel en el momento de la recogida de la muestra y analizada en un plazo no superior a las seis horas, excepto en el caso del oxígeno disuelto, cuya muestra fue tratada con sal manganesa y disolución alcalina de yoduro, en el momento de su toma y filtración sin producción de burbujas. Las muestras se tomaron a mano, de capas superficiales de aproximadamente 25 cm. de profundidad, siendo de unos 15° C la temperatura ambiente media.

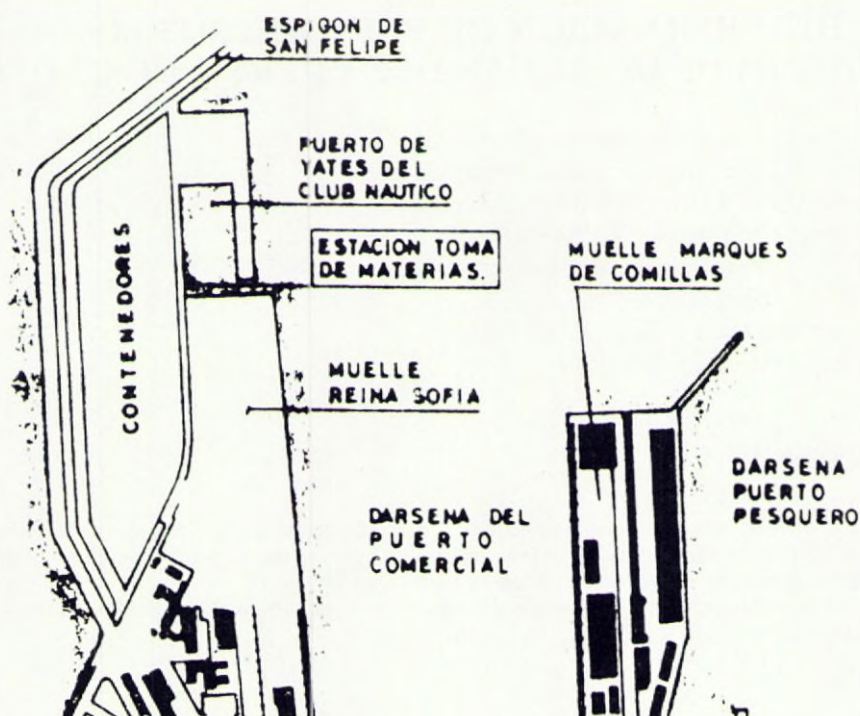


FIG. 1. — Situación de la estación de toma de muestras en el puerto de yates del Club Náutico, dentro del puerto comercial de Cádiz.

El total de muestras es de once, correspondientes a las fechas que se indican: I (26.11.84), II (10.12.84), III (21.1.85), IV (4.2.85), V (18.2.85), VI (25.2.85), VII (11.3.85), VIII (25.3.85), IX (9.4.85), X (22.4.85) y XI (6.5.85).

Sobre dichas muestras se han realizado las determinaciones analíticas de los siguientes parámetros físico-químicos: oxígeno disuelto, sulfatos, sulfuros, nitritos, ortofosfatos, bromuros, densidad, clorinidad y salinidad, conductividad, calcio y magnesio.

El objetivo del trabajo es el de introducir a los licenciados químicos que participan en el Curso antes señalado, en las técnicas analíticas más importantes

en oceanografía química, a la par que proporcionar unos datos orientativos, sobre aguas posiblemente contaminadas, que pueden ser de interés.

MÉTODOS DE TRABAJO

Para el estudio de los mencionados parámetros se han utilizado fundamentalmente las técnicas recomendadas en los apuntes de Iniciación a las Prácticas de Laboratorio de Química Marina (1), basadas en las de Strickland y Parson (2) y las de Grasshoff (3). Resumidamente consisten en lo siguiente:

Oxígeno disuelto: Oxidación de Mn (II), liberación de yodo por acidificación y valoración de éste con tiosulfato (Winkler).

Sulfatos: Precipitación con Ba (II) y pesada como BaSO₄.

Sulfuros: Retrovaloración del yodo no reaccionado con S²⁻, mediante tiosulfato.

* Nitritos: Medición fotocolorimétrica del complejo formado con sulfanilamida en medio ácido y N (1-naftil) etilendiamina.

Fosfatos: Medición fotocolorimétrica del complejo fosfomolibdico.

Densidad: Método picnométrico.

Clorinidad y salinidad: Método de Knudsen, con nitrato de plata y agua de mar standar.

Calcio y magnesio: Valoración con AEDT mediante murexida y NET.

Bromuros: Oxidación de Br⁻ a BrO₃⁻ con hipoclorito, oxidando el bromato a su vez al yoduro a I₂ y valoración con tiosulfato.

Conductividad.— Medida de la conductividad relativa en relación a un agua de mar estandar facilitada por Institute of Oceanographic Sciences (Wormley, Surrey, England). Esta agua tiene una clorinidad del 19,31‰. Para la medida se utiliza un aparato conductivímetro Metrohm E 527, con una célula cuya constante vale $c = 9,91$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las Tablas I y II reflejamos los valores obtenidos para los parámetros que se indican de las distintas muestras, señalando también en la segunda Tabla, la situación aproximada de la marea.

TABLA I

Valores de parámetros químicos de cada muestra.

Muestra	O ₂ disuelto mg O ₂ /l	sulfatos g SO ₄ /l	sulfuro mg S ⁻ /l	nitritos mg NO ₂ /l	ortofo mg P/l	bromuros mg Br ⁻ /l
I	7,74	2,65	0,16	0,025	0,031	47,3
II	8,64	2,38	0,16	0,018	0,106	49,1
III	8,32	2,85	—	0,032	0,001	47,9
IV	—	3,15	0,62	0,018	0,006	—
V	8,89	—	—	0,169	—	—
VI	6,50	3,52	0,16	0,077	0,082	—
VII	6,10	2,60	0,16	0,034	—	44,9
VIII	6,48	2,92	0,19	0,074	0,015	48,4
IX	8,51	3,50	0,16	0,083	0,081	—
X	—	—	—	0,003	0,003	50,7
XI	5,55	2,77	0,49	0,023	—	44,7

TABLA II

Parámetros físicos y calcio-magnesio, de cada muestra, con indicación de la situación de la marea.

Muestra	Marea*	Densidad g/ml	Salinidad ‰	Conductividad R**	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l
I	D	1,0265	35,43	1,010 (35,40)	392	1125
II	A	1,0270	35,67	1,019 (37,75)	375	1205
III	C	1,0266	35,54	1,012	404	1346
IV	—	1,0260	—	0,985 (34,45)	384	1201
V	—	—	—	—	396	1115
VI	C	1,0185	35,28	—	316	931
VII	D	—	—	—	389	1178
VIII	—	1,0267	—	—	441	1310
IX	B	1,0281	36,54	—	421	1301
X	B	1,0274	36,49	—	—	—
XI	C	—	35,17	—	424	1371

* Significación de los símbolos en mareas: C = creciente, A = alta, D = decreciente, B = baja.

** Al lado de las cifras de la conductividad relativa R, figuran entre paréntesis, las salinidades teóricas que les corresponden según gráfica R-S (4)

INTERPRETACION DE RESULTADOS

Vamos a analizar los valores obtenidos para cada parámetro y a considerar sus posibles correlaciones y consecuencias. Para estudiar los valores de oxígeno disuelto, sulfatos, sulfuros y nitritos, construimos la figura 2, ya que parece con-

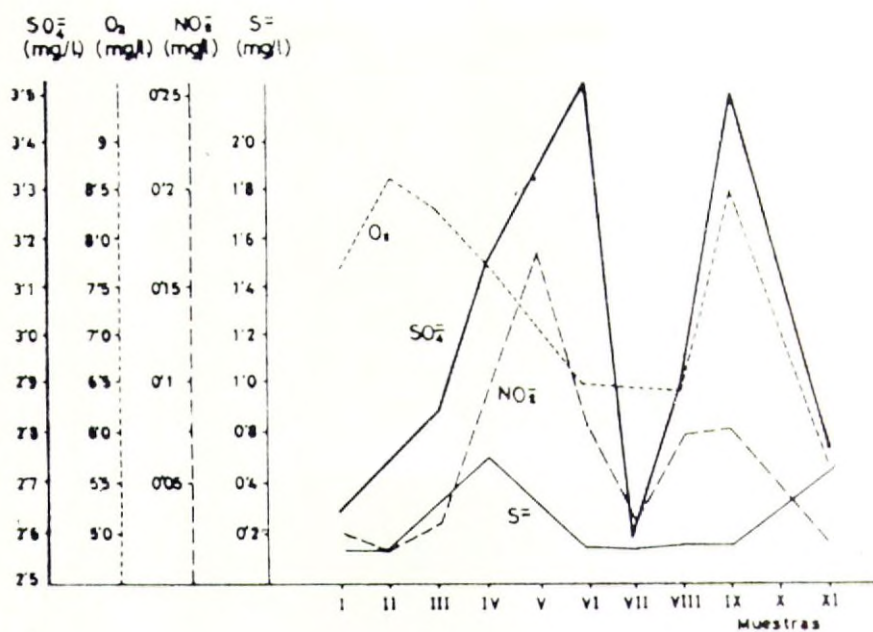


FIG. 2. — Valores de sulfatos, oxígeno disuelto, nitritos y sulfuros, en cada muestra.

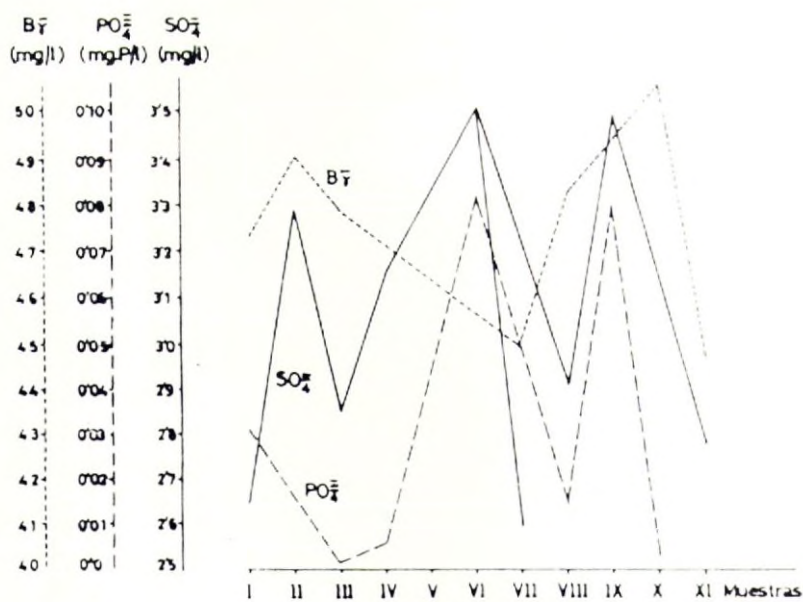


FIG. 3. — Valores de bromuros, fosfatos y sulfatos, en cada muestra.

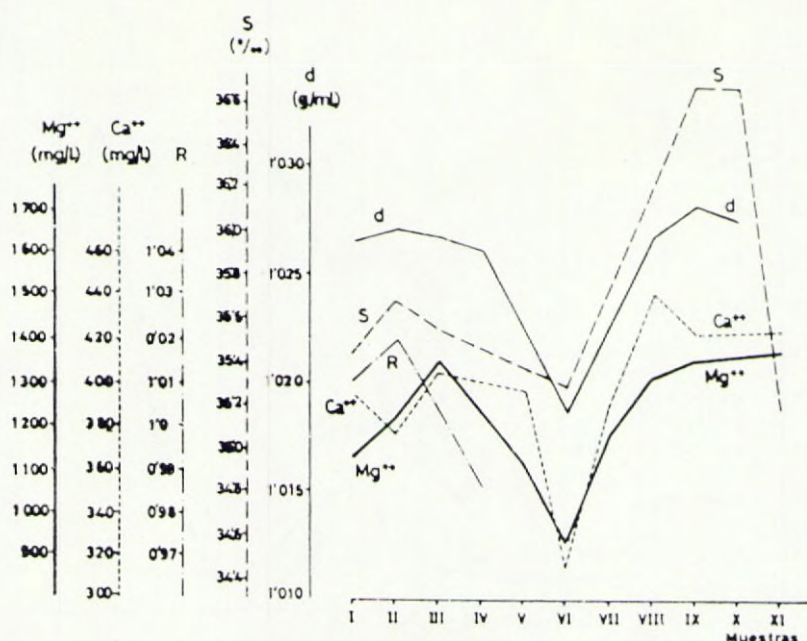


FIG. 4.— Valores de densidad, salinidad, conductividad y concentraciones de calcio y magnesio, para las distintas muestras.

veniente considerarlos comparativamente. Asimismo, en la figura 4 situamos los resultados correspondientes a densidad, salinidad, conductividad y calcio y magnesio, por su posible correlación.

Oxígeno disuelto.— Aparecen valores generalmente altos para el grado de contaminación que visualmente presentan estas aguas y que se confirma por los valores de otros indicadores que comentaremos más adelante. Se registra un valor máximo de 8,89 y otro mínimo de 5,55 mg O₂/l, con una media de 7,41 mg/l. Estos valores altos coexistentes con notable contaminación, pueden ser debidos a la profusa oxigenación del agua superficial, ya que al ser constantemente batiente, aparece con notable cantidad de espuma oxigenada.

Sulfatos.— Debido a la presencia de sulfuros, los valores de sulfatos deben ser presumiblemente bajos, mientras que en realidad aparecen valores muy altos; hasta 3,52 g SO₄⁼/l, con un promedio de 2,99 g/l. Ello puede ser debido a la contaminación por detergentes domésticos, propia del puerto de yates de donde proceden las muestras —lo que confirma luego por la presencia de fosfatos—, en cuya formulación puede aparecer sulfato sódico.

Sulfuros.— Es sensiblemente alta la concentración de sulfuros —desde 0,16 hasta 0,62 mg S⁼/l—, lo que es índice de la existencia de procesos anóxicos que deben tener lugar en aguas más profundas que emergen posteriormente.

Nitritos.— Aparecen en concentraciones más altas que las normales, con un valor medio de 0,048 mg NO₂/l, si exceptuamos los anormales de 0,169 y 0,003 mg/l, sobre los que no tenemos criterios de justificación.

Ortofosfatos.— En la figura 3 colocamos los resultados de fosfatos y sulfatos por si puede colegirse una interrelación entre ambos, como componentes de detergentes. Los valores de fosfatos son altos e indican contaminación, apareciendo ligera correlación entre los mencionados aniones aunque en las Muestras III y IV aparecen ciertas desviaciones. Existe, por otra parte, gran dispersión de los valores, con una media de 0,040 mg P/l, una desviación típica de 0,039 y un intervalo de dispersión de 0,105 mg P/l.

Bromuros.— En la figura 3 observamos que las concentraciones de bromuros se encuentran por debajo de la media general de los océanos abiertos (alrededor de 60 mg Br/l). La media de las muestras estudiadas es de 47,17 mg Br/l y una desviación típica de 2,17.

Densidad.— Los valores de la densidad se mantienen entre 1,0260 y 1,0281, excepto uno anormal de 1,0185, los cuales son altos pero que no tienen fiel reflejo en los valores de la correspondiente salinidad y conductividad (Fig. 4), cuyos valores aparecen por debajo de los que debían corresponderles según dichas densidades; por ejemplo, para $d = 1,0281$ debía aparecer una salinidad $S = 37,5\text{‰}$, mientras que se registra sólo $36,54\text{‰}$. Ello puede justificarse por la existencia de los mencionados contaminantes, que alteran la relación ordinaria entre salinidad y densidad.

Salinidad.— Aparte de lo que hemos comentado en su relación con la densidad, los valores de la salinidad aparecen aparentemente normales, con media alta de $35,73\text{‰}$, acorde con las características de estas aguas.

Conductividad.— Se tienen datos de sólo tres muestras. El valor R ha sido deducido de la conductividad de un agua de mar estándar con clorinidad $Cl = 19,373\text{‰}$.

TABLA III

Valores de la salinidad (S) y de la clorinidad (Cl), así como de las concentraciones teóricas y experimentales de calcio y de magnesio, para cada muestra. Se parte de $r = 21,06$ y de $r' = 66,95$, considerando las concentraciones de los cationes en mg/l.

Muestra	S ‰	Cl‰	[Ca ⁺⁺]	[Ca ⁺⁺]	[Mg ⁺⁺]	[Mg ⁺⁺]
			teórica	experimental	teórica	experimental
I	35,43	19,61	413	392	1313	1125
II	35,67	19,74	416	375	1322	1205
III	35,64	19,67	414	404	1317	1346
IV	—	—	—	384	—	1201
V	—	—	—	396	—	1115
VI	35,28	19,53	411	316	1307	931
VII	—	—	—	389	—	1178
VIII	—	—	—	441	—	1310
IX	36,54	20,22	426	421	1354	1301
X	36,49	20,20	425	—	1352	—
XI	35,17	19,47	410	424	1303	1371

Calcio y magnesio.— Dado que la relación $r = [Ca^{++}] / Cl\%$ es constante para aguas de océanos no sometidos a contaminación, dilución o concentración y sabiendo la clorinidad, podemos deducir la concentración teórica de calcio que le corresponde. En la Tabla III presentamos los valores de S y de Cl, así como las concentraciones teóricas y experimentales de Ca^{++} (mg/l), obtenidas para cada muestra. Se parte de que $r = 21,06$ (4) para el calcio. También en la misma Tabla III exponemos los datos correspondientes al Mg^{++} (mg/l) con $r' = 66,95$.

De la consideración de dicha Tabla se deduce que, en general, las concentraciones encontradas para Ca^{++} y Mg^{++} son menores que las que le debían corresponder según su clorinidad, lo que puede ser concordante con la presencia de detergentes domésticos en cuya composición participan activos secuestrantes de los alcalinotérreos que nos ocupan.

Como resumen, pudiéramos decir que tal vez lo más destacado del análisis que hemos realizado se reduzca a señalar la presencia de posibles detergentes domésticos en las aguas estudiadas, los cuales inciden en su composición en las siguientes maneras:

- a) Aumentan la concentración de sulfatos por formar parte éstos de formulaciones deterativas.
- b) Alteran los valores de la densidad sin correspondencia directa en los valores de la clorinidad y de la conductividad.
- c) Aumentan sensiblemente la concentración de fosfatos.
- d) Disminuyen la concentración de Ca^{++} y de Mg^{++} por posibles complejaciones con sustancias secuestrantes.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Dr. Diego Sales Márquez, la amabilidad que ha tenido al leer y comentar este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) LOPEZ RUIZ, J.; Apuntes de «Iniciación a Prácticas de Laboratorio de Química Marina». UNED. Cádiz (1984).
- (2) STRICKLAND, J.D.H. y Parsons, T.R.; A Practical Handbook of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada. Ottawa (1972).
- (3) GRASSHOFF, K.; Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie. N.Y. (1976).
- (4) LOPEZ RUIZ, J.; Apuntes de «Curso de Fundamentos de Química Marina». UNED. Cádiz (1984).

TELEDETECCION DE LAS ESTRUCTURAS DE TURBIDEZ EN EL GOLFO DE CADIZ Y EL MAR DE ALBORAN

Eduardo Bernal Ristori

Asesor Técnico del Instituto de Desarrollo de
la Universidad de Sevilla

Eric Guillemot

Miembro del Equipo pluridisciplinario de la
Casa de Velázquez (Madrid)

Yves-François Thomas

Encargado de Investigación en el C.N.R.S.,
Laboratorio de Geografía de la Escuela
Normal Superior, Montrouge (Francia).

RESUMEN

Una secuencia de 5 imágenes adquiridas por el radiómetro Coastal Zone Color Scanner operando sobre el satélite Nimbus-7, cubriendo de Este a Oeste el mar de Alborán y el Golfo de Cádiz ha sido el objeto de tratamientos destinados a revelar las estructuras de turbidez.

Los mapas obtenidos, después de una calibración de las imágenes en términos de reflexión retrodifusa del océano, del cálculo del contenido en materias en suspensión (M.E.S.) por el uso de un algoritmo basado sobre unas medidas in situ o bien extraídas de la literatura científica y de las operaciones de rectificación geométrica, permiten observar lo siguiente:

- La penetración de aguas atlánticas en el Mediterráneo, la presencia de corrientes ascendentes costeras en los litorales atlánticos español y marroquí y de un remolino anticiclónico en el mar de Alborán;
- El desarrollo de unas estructuras de turbidez relacionadas con una fuerte producción primaria en el mar de Alborán;
- La persistencia, en un período de estiaje, de una importante franja de turbidez litoral entre las desembocaduras de los ríos Guadiana y Barbate;
- La presencia sistemática de una estructura caracterizada por unas fuertes concentraciones en M.E.S. a 35 millas náuticas de la costa al SE del puerto de Huelva.

Un algoritmo dedicado al análisis morfológico y al seguimiento de los frentes de turbidez fue concebido para seguir las variaciones de forma y posición de esta estructura en un período de un mes (septiembre de 1983).

Su uso permitió cartografiar las migraciones de esta estructura, de origen antrópica que corresponde a unos vertidos en alta mar de productos relacionados con las actividades de las industrias químicas del polo industrial del puerto de Huelva. Los resultados adquiridos corresponden a

parámetros característicos (perímetro, superficie, compacidad, ...) y sobre su posición con respecto a la costa.

Esta experiencia demuestra el carácter operacional de la teledetección como medio de localización y de seguimiento de los vertidos accidentales o no, en unas zonas de vertidos, ya sean autorizados, o no.

SUMMARY

The distribution of suspended matter in surface waters of Andalusia Atlantic coast was conducted by data analysis of the Coastal Zone Color Scanner radio-meter of Nimbus-7 satellite.

The maps obtained after imagery calibration in Ocean diffuse reflectance terms and computation of suspended matter concentration with available algorithms have given numerous results on tidal, wave, fluvial and human made turbid structures.

In Andalusia, inside the Cadix gulf, five CZCS data scenes have authorized to keep track the suspended matter evolution during the month of september 1983. We have observed and studied, by use of morfological methods, a turbid structure of regular attendance characterized by high concentrations at thirty five nautical miles in the South East of Huelva harbour. This structure is an human made structure which correspond to a ship pouring out in sea water of chemical waste issuing from the Huelva harbour industrial zone.

INTRODUCCION

El 24 de Octubre de 1978, la NASA lanzó con éxito el satélite NIMBUS-7 en órbita heliosincrónica cuyo paso por el nodo ascendente tiene lugar a medio día, hora local. La carga útil científica de este satélite incluye un radiómetro experimental con seis sensores: el «Coastal Zone Color Scanner» primer equipo espacial dedicado exclusivamente a la medida de las propiedades ópticas de las aguas oceánicas. Su principal objetivo es el de suministrar una estimación cuantitativa de la naturaleza y calidad de los materiales minerales y orgánicos en suspensión en las aguas superficiales de los océanos y zonas costeras.

Para ello, el sensor CZCS dispone de 4 bandas espectrales en la zona visible centradas en 443 (azul), 520 (azul-verde), 550 (verde-amarillo) y 670 (rojo) nanómetros, destinadas todas ellas a la estimación de la calidad de las aguas oceánicas. La anchura de estas cuatro bandas es de 20 nanómetros. El sensor dispone también de una banda en el infrarrojo próximo, centrada en 750 nanómetros y con una anchura de 100 nanómetros, que es utilizable para la discriminación de masas continentales, nubosas y oceánicas; y de otra banda en el infrarrojo térmico, centrada en 11.500 nanómetros y con una anchura de 2.000 nanómetros, reservada para la estimación de la temperatura de las aguas superficiales.

El sensor CZCS efectúa un «barrido» activo de 78 grados centrado en el nadir y tiene un campo de visión instantáneo de 0,049 grados lo que se traduce, para la altura nominal de 955 kilómetros, en una resolución en el suelo de 0,825 kilómetros con una anchura de barrido de 1.566 kilómetros. El sensor está dotado de un dispositivo que le permite inclinar el plano de barrido respecto a la traza en ± 20 grados, en pasos sucesivos de 2 grados, con el fin de reducir al mínimo la influencia de la reflexión solar directa. (NASA, 1978).

METODO DE ESTUDIO

La luminancia debida a la difusión atmosférica y a la reflexión especular por la superficie del Océano son, típicamente, de un orden de magnitud superior a la señal retrodifusa por el océano. Por ello, y para utilizar los datos suministrados por el sensor CZCS para la determinación de la calidad de las aguas marinas, hemos tenido que desarrollar un procedimiento de extracción de la señal útil.

Determinación de las reflectancias

El procedimiento incluye las fases siguientes: conversión de los valores digitales en luminancia, teniendo en cuenta la pérdida de sensibilidad de los sensores y la degradación del sistema de calibración (Sun, 1983); transformación de las luminancias en reflectancias absolutas, corregidas de la difusión y transmisión Rayleigh y de la absorción por el ozono atmosférico (Viollier, 1980); corrección de la difusión por los aerosoles mediante la utilización de la reflectancia a 670 nanómetros (Gordon, 1978) tras reducción del residuo de reflexión difusa mediante el empleo de un procedimiento iterativo fundamentado en la existencia de una relación entre las reflectancias difusas de las aguas, $R(w, i)$, en las longitudes de onda $i = 550$ y 670 nm (Thomas, 1984):

$$R(w, 670) = 1,87 \times R(w, 550)^{1,89}.$$

Determinación de la carga sólida.

Las concentraciones en M.E.S. son estimadas sobre la base de una relación entre el contenido en M.E.S. y la reflectancia difusa de las aguas, $R(w, i)$, en la longitud de onda i . Un trabajo similar ha sido realizado en el Canal de la Mancha por uno de los autores (Thomas Y.F.): una serie de 145 espectros de reflexión difusa adquirida en el golfo Normando-Bretón (Zbinden, 1981) permitió retener la expresión más adelante para relacionar lo mejor posible el contenido en M.E.S., expresado en mg.l^{-1} , con las reflexiones difusas, medidas encima de la superficie, en la longitud de onda de 550 nm (Thomas):

$$\text{MES} = 96,78 \times R(w, 550)^{1,19}.$$

La clasificación de las masas de aguas

La clasificación de las masas de aguas fue realizada por empleo de un procedimiento de tipo «segmentación hipercubo». Esta fue iniciada por definición de una leyenda multibanda a partir de un análisis radiométrico de la imagen. Para poner en evidencia lo esencial de la información contenida en la imagen, se optó por el cruzamiento del contenido en MES y de la temperatura de las aguas de superficie.

ANALISIS DE LAS IMAGENES

Las imágenes tratadas fueron recibidas por la estación de Maspalomas (Islas Canarias, España) y puestas a nuestra disposición por la Comisión Nacional de Investigación del Espacio, que es el Punto Nacional de Contacto Español del programa EARTHNET de la Agencia Espacial Europea. Los tratamientos anteriormente citados se aplicaron a una zona de la imagen de 512×512 elementos, que cubren el territorio geográfico comprendido entre 35° y 37° N., y entre 3° y 9° W., abarcando, de Este a Oeste, el mar de Alborán y el golfo de Cádiz.

Condiciones de adquisición de las imágenes.

Las condiciones de adquisición de las imágenes: número de órbita, fecha, hora T.U., ganancia, «tilt», ángulo cenital solar, ángulo de retrodifusión, expositor de Angstroms, así como las condiciones hidro-climatológicas (coeficiente de la marea, hora de la pleamar en Cádiz, presión atmosférica, velocidad y dirección del viento, estado de la mar, visibilidad y nebulosidad; registradas en la sección de meteorología del Instituto Hidrográfico de la Marina en Cádiz y en el Observatorio de la Marina de San Fernando) son expuestas más adelante (cuadro n.º 2). Se puede subrayar que la imagen del 25.09.83 no pudo ser tratada en términos de reflexión difusa; la banda 4 centrada sobre 670 nm, útil para la operación de calibración radiométrica, estaba saturada en la mayor parte de la imagen.

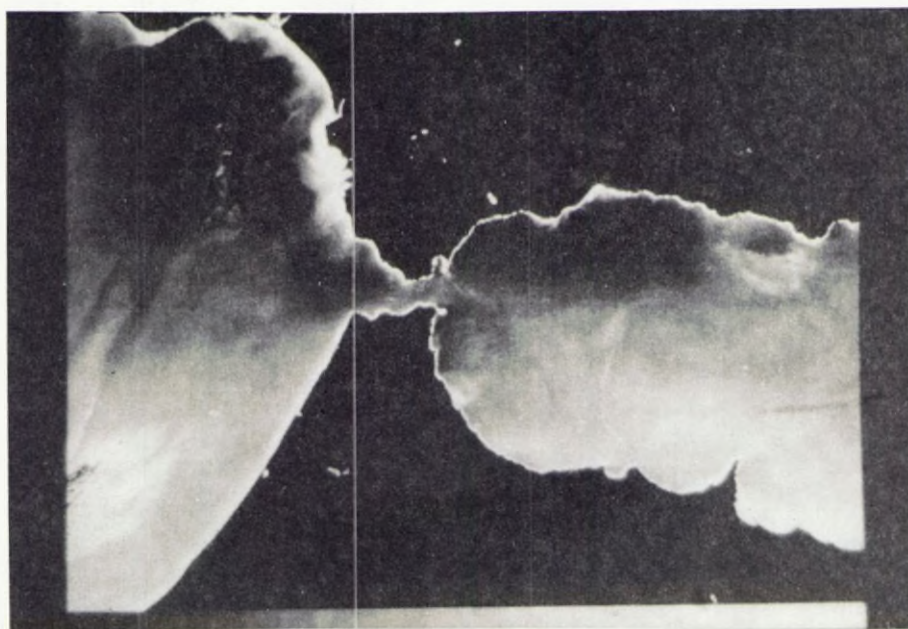


FIG. 1.



(FIG. 2)

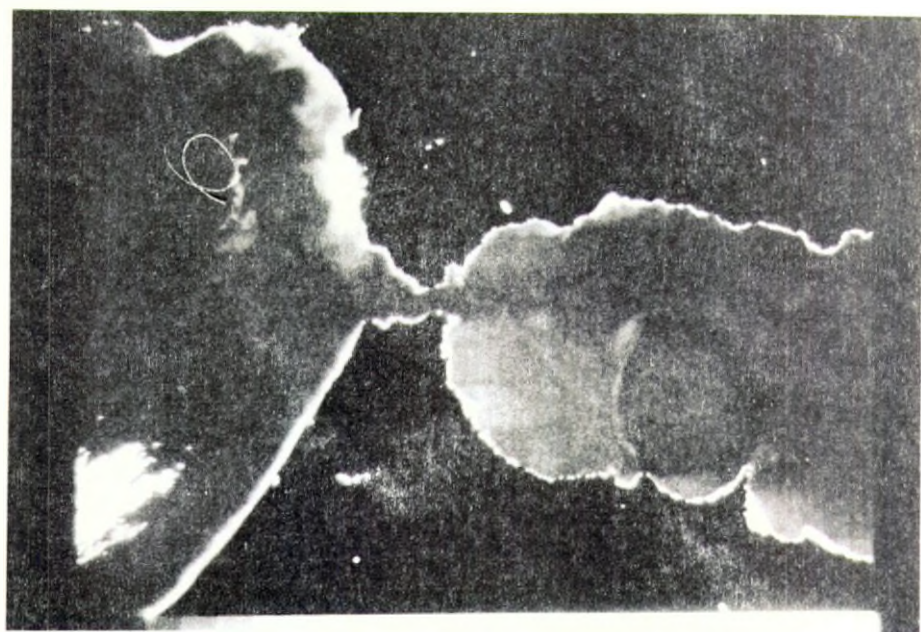


FIG. 3.

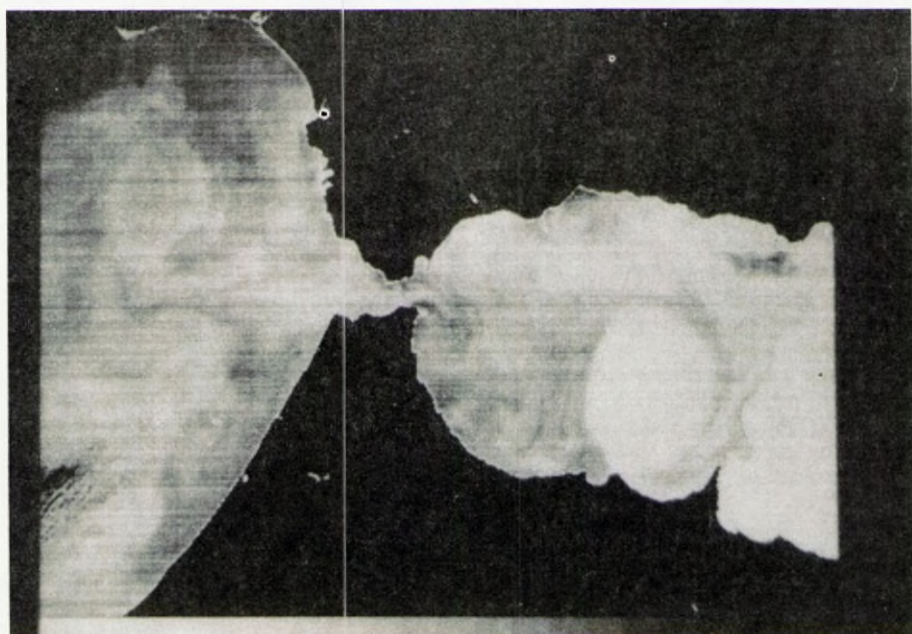


FIG. 4.

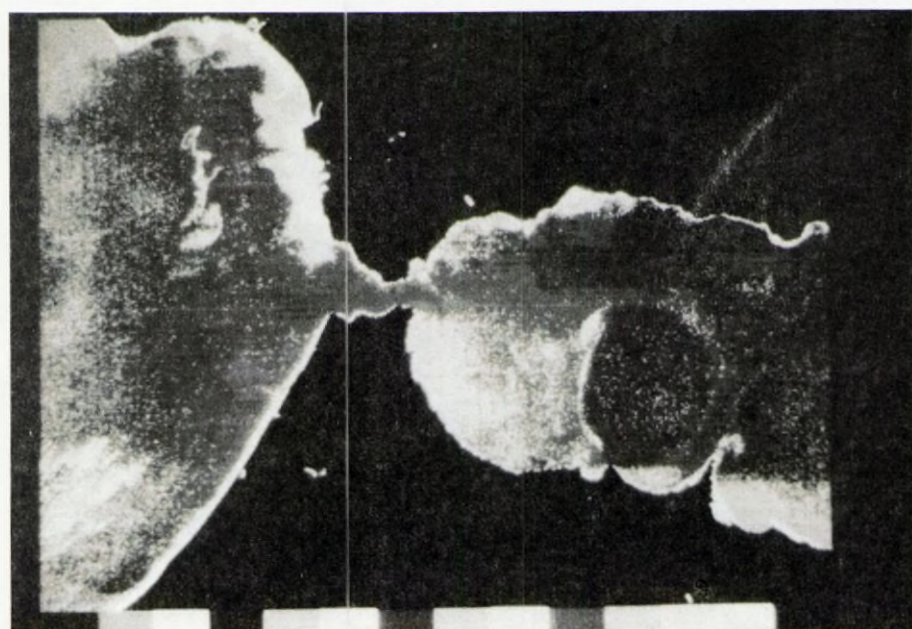


FIG. 5.

CUADRO 1

Fecha	06.09.83	11.09.83	17.09.83	21.09.83	25.09.83
Perímetro	87 km	179 Km	220 km	173 km	61 km
Superficie	139 km ²	552 km ²	433 km ²	313 km ²	110 km ²
Compacidad	0,23	0,22	0,11	0,13	0,38
Latitud	36,57	36,18	36,39	36,29	36,55° N
Longitud	7,12	6,74	7,26	7,08	6,83° W
Distancia	57 km	89 km	59 km	76 km	57 km

CUADRO 2

Condiciones de adquisición de las imágenes «Golfo de Cádiz»

ESCENA	1	2	3	4	5	
Orbita	24577	24646	24729	24784	24840	número
Fecha	06.09.83	11.09.83	17.09.83	21.09.83	25.09.83	d.m.a.
Hora	11.50	11.38	11.40	11.14	12.25	h.mn.
Ganancia	1	1	1	1	1	código
Tilt	20	20	18	18	20	°
Ang. Sol.	30,9	32,4	34,4	37,7	36,6	°
Ang. Vis.	23,7	25,0	20,9	40,7	43,1	°
Ang. Dif.	169,0	169,4	165,2	130,4	131,2	°
Exp. Ang.	1	1	1	1	1	
Coe. Marea	105	74	49	84	82	
a Pleamar	-1,50	-5,36	+0,18	-2,38	-3,31	h.mn.
Pre. atm.	1021,7	1016,2	1016,9	1017,5	1027,9	mb
Vel. Vien.	7	2	4	5	4	m.s ⁻¹
Dir. Vien.	90	270	270	135	315	°
Esta. Mar	1	1	2	3	1	código
Visibilid.	3000	3000	4000	3000	2000	dam.
Nebulosid.	25	13	0	0	0	%

La presentación general de las estructuras de turbidez fue realizada a partir de la imagen de fecha 17.09.1983. Las etapas del procedimiento de análisis se ilustran en las figuras 1 a 4, que muestran, respectivamente, en la longitud de onda de 550 nm los órdenes de magnitud de la reflectancia calculada por encima de la atmósfera (1), de la reflectancia equivalente debida a los aerosoles (2), de la reflectancia corregida de la absorción por el ozono atmosférico así como de la difusión y de la transmisión molecular (Rayleigh) y debida a los aerosoles (Rayleigh) y debida a los aerosoles (Mie). También de la reflectancia difusa del océano (3) y de la temperatura de las aguas de superficie (4). La figura 5 nos da una

segmentación de 14 clases de las masas de aguas superficiales: doce clases exponen los contenidos de MES (codificados en 3 niveles) y las temperaturas (codificadas en 4 niveles). Dos clases suplementarias cubren el dominio continental y las formaciones nubosas, así como los píxeles en lo que se manifiesta un fenómeno de saturación.

Turbidez costera del Golfo de Cádiz

Importantes movimientos de aguas turbias son puestos en evidencia en el Golfo de Cádiz entre la desembocadura de los ríos Guadiana y Barbate. Esta franja de turbidez es orientada en una banda litoral de dirección NW-SE. Su estructura es compleja y se explica esencialmente por el arrastre de las M.E.S. procedente de la erosión de la costa. También puede observarse como las curvas de iso-turbidez se superponen muy aproximadamente con las curvas isobatómetricas, como consecuencia de la acción de las corrientes litorales sobre un fondo sedimentario fácilmente movilizable. Contribuyen también a ello los sedimentos aportados por los numerosos ríos del Golfo de Cádiz (Guadiana, Tinto y Odiel, Guadalquivir y Guadalete).

Turbidez de alta mar asociada al Golfo de Cádiz

En cada una de las 5 imágenes del mes de septiembre de 1983 que han sido tratadas, una estructura de turbidez con forma de serpentina se observa a 35 Millas náuticas al SE del puerto de Huelva. Tiene un origen antrópico y corresponde a los vertidos en alta mar (por los buques «Niebla» y «Nerva» de la Compañía de navegación «Auxiliar de Transportes Marítimos, S.A.») de productos residuales relacionados con las actividades de las industrias químicas (sociedad «Tioxide España, S.A.») presentes en el polígono industrial del puerto de Huelva. Las coordenadas del perímetro de vertido, comunicadas por la Agencia de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, son las siguientes:

36°37'N y 07°18'W,	36°37'N y 07°08'W,
36°22'N y 06°56'W,	36°22'N y 07°18'W.

Un algoritmo dedicado al análisis morfológico y a la cartografía de los frentes ha sido elaborado para seguir las variaciones de su posición y de su forma. El análisis morfológico de esta estructura ha permitido precisar los diferentes parámetros característicos (perímetro, superficie, compacidad, localización y alejamiento de la costa). Los resultados se indican en el Cuadro 1.

Si el desconocimiento de las fechas de vertido y de las cantidades vertidas prohíbe toda interpretación de las velocidades de desplazamiento y de las variaciones de la forma de la estructura observada, este ejemplo demuestra el carácter operacional de la teledetección como método de localización y de seguimiento de los vertidos accidentales, o no, en una zona marina, tanto si en ella los vertidos están autorizados como si no lo están.

Turbidez asociada al remolino del Mar de Alborán.

La distribución de MES pone de manifiesto una estructura de turbidez alargada en el sentido Norte-Sur, que está asociada, y rodeada por su parte occidental, al remolino del Mar de Alborán. Esta estructura corresponde a una acumulación de fitoplancton íntimamente relacionada con el remolino: la inyección de nutrientes de origen profundo produce una fertilización de la capa de agua de superficie, lo que promueve una importante producción primaria.

El remolino anticiclónico del Mar de Alborán.

Además de la presencia de 2 zonas de aguas frías que corresponden con corrientes ascendentes costeras sobre los litorales atlánticos de Marruecos y de España (en este último es la terminación del «upwelling» Oeste-Ibérico) y la penetración de aguas atlánticas (frías) en el mar Mediterráneo, la imagen de infrarrojo térmico pone claramente en evidencia la existencia de un remolino oceánico cuyo carácter anticiclónico ha sido estudiado y comprobado tanto en campañas oceanográficas convencionales (Minas y al., 1984) como aerospaciales (Barcala y al., 1984).

En este remolino la rotación de las aguas crea una zona central de convergencia con una disposición de las isohalinas en forma de cuenco, que originaría que, en el borde Norte del remolino, el movimiento ascendente de las aguas sea muy pronunciado, con la consiguiente formación de una fuerte corriente ascendente en la parte cóncava de la costa comprendida entre Gibraltar y Málaga.

Estructura térmica en la costa de Granada.

En la costa de Granada, y más concretamente a lo largo de la vega y zona de regadío comprendida entre los pueblos litorales de Salobreña y Motril, se observa una estructura caracterizada por aguas más calientes que las marinas circundantes. Esta estructura, relativamente estrecha en las proximidades de la costa, se ensancha y diluye en aguas más profundas. Como explicación muy probable esta estructura se origina por vertidos muy importantes de agua dulce al mar, originados por el caudal de aguas superficiales del río Guadalfeo, el vertido permanente de aguas subalveas entre Salobreña y Motril (zona litoral), de numerosos desagües del regadío de esta Vega o del emisario submarino de la Fábrica de Celulosa de Motril.

CONCLUSIONES

La interpretación de los documentos cartográficos obtenidos tras una calibración de las imágenes del radiómetro CZCS operando sobre el satélite Nimbus-7, en términos de reflexión difusa del Océano y el cálculo de los contenidos en MES por el empleo de algoritmos basados sobre unas medidas in situ,

fue llevado a cabo en el Golfo de Cádiz y el Mar de Alborán. El análisis de una serie de imágenes cercanas en el tiempo ha permitido observar y explicar, y casi cuantificar, los desplazamientos y las modificaciones temporales de las estructuras de turbidez en el litoral (esencialmente minerales) y en alta mar (de origen antrópico o clorofílico). En términos generales, el uso de datos CZCS autoriza la cuantificación de la carga de turbidez de las aguas superficiales. Esta operación es indispensable para la localización de las zonas de erosión y sedimentación. Si es difícil, hoy, extraer una información fiable sobre la naturaleza de las MES, el seguimiento de estas últimas como indicador (aunque no conservativo) de los movimientos de las masas de aguas, en unos períodos más o menos importantes, permite realizar un estudio del problema enfocado desde un punto de vista dinámico. Finalmente, puede concluirse que tales imágenes suministran una herramienta útil para el seguimiento de los vertidos industriales en el mar.

REFERENCIAS.

- BARCALA R., HELBIG H., FIELDER R. y VAN DER PIEPEN H., 1984. Informes Técnicos del Instituto Español de Oceanografía, 524, p. 202-211.
- GORDON H.R., 1976. Removal of atmospheric effects from satellite imagery of the oceans. *Applied Optics*, 17, p. 1631-1636.
- GORDON H.R. y MOREL A.Y., 1983. Remote assesment of ocean color for interpretation of satellite visible imagery; a review. New York, Springer Verlag, 194 p.
- MINAS H.J., COSTE B. y MINAS M., 1984. Bulletin du Centre National de la Recherche Scientifique, 554, 1984, p. 10-17.
- NASA, 1978. The Nimbus-7 user'guige. Edited by C.R. Madrid, Management and Technical Services Company, Betsville, Maryland.
- SUN Y. Y., 1983. Corrections for inflight calibration of the coastal Zone color scanner. *International Journal of Remote Sensing*, 4, p. 829-834.
- THOMAS Y.F., 1984. Teledetection de structure turbides en Manche. *L'Espace Géographique*, 13, p. 273-276.
- VIOLLIER M., TANRÉ D., DESCHAMPS P.Y., 1980. An algorithm for remote sensing of water color from space. *Boundary Layer Meteorology*, 18, p. 247-267.
- ZBINDEN R., 1981. Les suspensions de la Baie du Mont-Saint-Michel; étude microgranulométrique et radiométrique. Thèse présentée à l'Université de Paris I-Panthéon-Sorbonne pour le titre de Docteur de 3ème cycle, 302p.

ESTUDIO GRANULOMETRICO Y GEOQUIMICO DE LOS SEDIMENTOS RECIENTES NO CONSOLIDADOS DE LA PLATAFORMA CONTINENTAL PROXIMA A CADIZ.

J.M. Gutiérrez Mas

Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias.

Universidad de Cádiz.

P. Villanueva Guimerans

Lab. Oceanografía I.H.M. Cádiz.

RESUMEN

El estudio de los sedimentos recientes no consolidados de la plataforma continental próxima a Cádiz refleja una composición arenosa y fangosa de los mismos, encontrándose los primeros en zonas infralitorales recubriendo los conglomerados pliocenos en facies roca ostionera, así como en la plataforma más distal y comienzo del talud, y las facies fangosas en la plataforma media y externa en un área de clara influencia de los aportes procedentes del Guadalquivir.

El análisis de los componentes muestra la naturaleza cuarzo-carbonatada de la arena, procediendo los carbonatos, en su mayoría, de fragmentos de conchas (moluscos y foraminíferos, principalmente), así como la pobreza en materia orgánica y otros componentes, encontrándose esta mayoritariamente acumulada en las facies fangosas de la plataforma media, dada la mayor capacidad de absorción de las arcillas.

En general, se pueden diferenciar tres áreas, una infralitoral, arenosa, rica en cuarzo y conchuela, otra de plataforma media, fangosa y otra de plataforma externa y comienzo del talud, donde se alternan fango y arena.

SUMMARY

Recent, non-consolidated sediments in the continental platform close to Cadiz have shown to be principally constituted by sand and mud. Sandy sediments are found in infralitoral areas, covering pliocene conglomerates on «ostionera» rock facies, as well as on the distal platform and beginning of the talus. The muddy sediments are found in the middle and outer platform, in an area clearly influenced by matter coming from the Guadalquivir River.

An analysis of components shows the carbonated quartz nature of the sand, the majority of carbonates coming from shell fragments (mainly molluscs and foraminifers), as well as the lack of organic matter and other components. Greater accumulation of organic matter is found in the muddy facies of the middle platform, given the greater absorbing capacity of the clays.

In general terms, the continental platform can be divided into three areas: the infralitoral region, which is sandy and rich in quartz and shell-fragments; the middle mudely platform, and the outer platform and beginning of the talus, where sand and silt are found alternately.

INTRODUCCION

Se han analizado las características granulométricas y composición de una serie de muestras de testigos de piston, extraídas por buques hidrográficos en 1984 de los fondos de la plataforma continental próxima a Cádiz (ver figura 1), comienzo del talud y parte externa de la Bahía, habiéndose estudiado un total de unas sesenta muestras a fin de observar las variaciones de composición y granulometría con la profundidad y distancia a la costa.

METODOLOGIA

El análisis sistemático de las muestras comenzó con un estudio preliminar de las mismas, determinándose los niveles o estratos que la constituyen, para su análisis separado, procediéndose después al cálculo de la humedad mediante secado de estufa a 105° C hasta peso constante.

El análisis granulométrico se ha realizado mediante separación con tamiz de 0.063 mm de las fracciones fina y gruesa, tamizando y pesando posteriormente las distintas fracciones que constituyen esta última. Con la fracción fina (limo más arcilla) se utilizó la pipeta de Robinson para estudiar su distribución de tamaños.

Los tamaños se dan referidos a la escala ϕ (Φ), definida por Krumbein como el logaritmo negativo en base dos del tamaño en milímetros ($\Phi = -\log_2 \varnothing$ mm), que permite la representación gráfica de porcentajes de tamaños de cada muestra a escala aritmética.

El contenido en minerales pesados se realizó mediante separación con bromoformo.

Los carbonatos de la fracción total se han determinado por valoración ácido-base, y los de la fracción arena mediante la utilización del Calcímetro de Bernard, que se basa en la descomposición de los carbonatos por reacción con ClH , en cloruros y CO_2 , a partir de cuyo volumen se calcula el porcentaje de carbonatos con respecto a una muestra patrón de CO_3Ca puro.

El contenido en materia orgánica se ha determinado a partir del carbono orgánico siguiendo el método de Gaudette (1974), descrito por G. Parra (1984). Para obtener los valores del contenido en M.O. en el sedimento, se multiplica el valor del C.O. por el coeficiente 1.8 propuesto por Trask (1939), partiendo del hecho de que el 56% de la materia orgánica total de la muestra está compuesta por carbono orgánico.

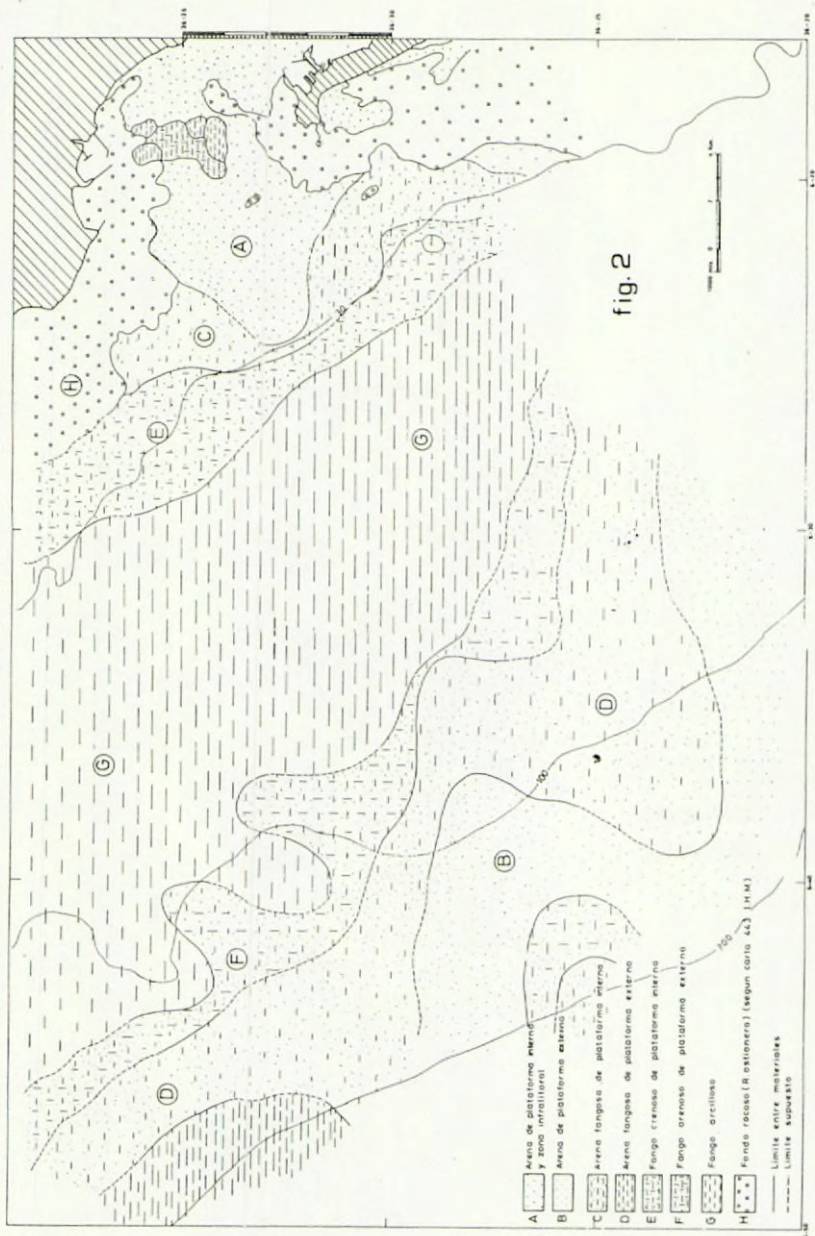
Para la determinación del Nitrógeno orgánico se ha utilizado el método de Kjeldahl, habiéndose realizado dicha determinación solo en algunas muestras.

La determinación del fósforo soluble se basa en la medida de la densidad



fig. 1

MAPA DE DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES EN LA PLATAFORMA CONTINENTAL FRENTE A LA BAHIA DE CADIZ



óptica de una disolución medido con un espectrofotómetro Spectronic 700 a 825 nm.

Los pigmentos se determinaron a partir del método de Orr & Graddy (1957) con modificaciones de Margalef (1958) y se basa en la absorción de las feofitinas a 668 nm., con un espectrofotómetro Spectronic 700.

El estudio de los componentes de la fracción arena se ha realizado mediante la observación con lupa binocular de 20 y 40 aumentos de las distintas fracciones separadas en el tamizado de dicha fracción y conteo de granos sobre rejilla milimetrada.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

ANALISIS GRANULOMETRICO

El conocimiento de las características sedimentológicas de los materiales, tales como su granulometría, composición, textura, etc., permite determinar las condiciones de sedimentación y el ambiente.

Los sedimentos recientes no consolidados que ocupan esta parte de la plataforma continental y la zona exterior de la Bahía se caracterizan por su naturaleza fango-arenosa, exceptuando la zona infralitoral, en la que afloran los conglomerados ostioneros que constituyen la plataforma de abrasión marina y originan abundantes bajos y escollos en la zona, encontrándose en muchos lugares recubiertos de sedimentos más recientes, sobre todo arena. En el resto de la zona se encuentran sedimentos fangosos y fango arenosos observándose una clara influencia de los aportes del río Guadalquivir y de las corrientes litorales de dirección NW-SE, que se refleja en la disposición de sedimentos del fondo, hasta las zonas más distales de la plataforma media, cerca de los 100 m. de profundidad punto a partir del cual la influencia de corrientes profundas perpendiculares a la costa y con tendencia al talud, configuran de forma diferente la distribución de los sedimentos del fondo (ver figura 2).

A continuación se describen los principales materiales encontrados:

A. Arena de la plataforma interna y zona infralitoral.

Contenido medio de arena superior al 85%, el resto limo, arcilla y algo de grava. El tamaño medio de grano oscila entre 2 a 4 ϕ , correspondiente a arena fina y muy fina. El grado de selección es moderado. Su composición es cuarcífera, correspondiendo el resto de la fracción arena a conchuela, estando compuesta por fragmentos de conchas de moluscos (gasterópodos y bivalvos) y menores cantidades de equinodermos, briozoos y foraminíferos.

En muchas muestras se encuentra grava en la base con restos de conchas, fragmentos de roca ostionera y cantos rodados de cuarcita y caliza, que indican la proximidad del basamento rocoso por lo que, se puede pensar, que el espesor de estos materiales no debe de ser muy grande.

B. Arena de la plataforma externa.

Más del 75% de arena y menos del 20% de fango. Bien seleccionado con un tamaño medio de grano de 3.6 phi, que corresponde a arena muy fina. Su composición es cuarcífera. El contenido en conchuela disminuye con la distancia a la costa, estando constituida por moluscos, foraminíferos planctónicos y bentónicos y trazas de equinodermos y briozoos, etc.

C. Arena fangosa de la plataforma interna.

Sedimentos con un contenido en arena superior al 50% e inferior al 75%. El resto corresponde a fango limoso y algo de grava en la base. Muy mal clasificado y representa el tránsito hacia facies más fangosas en zonas más distales de la plataforma.

La fracción arena es cuarcífera en el techo y se hace conchífera en la base, con gran cantidad de fragmentos de conchas de moluscos dispersos por todo el sedimento, sobre todo gasterópodos (turritelas). Alcanzan profundidades máximas de 39 mts. y se distribuyen paralelamente a la costa.

D. Arena fangosa de la plataforma externa.

Materiales con más del 50% de arena y menos del 75%. El resto corresponde a fango y grava. La fracción arena es cuarcífera con conchuela constituida por caparazones de moluscos y foraminíferos bentónicos, algunos planctónicos, equinodermos, espículas de esponjas y briozoos. Constituyen una facies de transición desde las zonas fangosas a los sedimentos arenosos descritos en el apartado B, encontrándose a profundidades entre los 100 y 200 mts.; alcanzando pues el comienzo del talud.

E. Fango arenoso de la plataforma interna.

Materiales con un contenido en fango superior al 50% e inferior al 75%, el resto corresponde a grava y arena, con muy mala clasificación. La fracción arena es cuarzo-conchífera, rica en carbonatos constituidos por conchas y granos de calcita.

Se distribuye paralelamente a la costa, en profundidades que oscilan desde los 30 a 50 mts.

F. Fango arenoso de la plataforma externa.

Materiales de transición desde las facies arcillosas que ocupan la mayor parte de la plataforma externa y media (G), hacia arenas más arenosas. Las muestras aparecen estratificadas, con un nivel arenoso en la base, siendo el techo fango arenoso, la fracción arena es cuarcífera con algunas conchas.

G. Materiales fangosos de la plataforma media y externa.

Se trata de sedimentos con más del 75% de fango arcilloso, aunque en la mayoría de los casos alcanza hasta el 98 o 99% del total de la muestra. Predomina el color gris que tiende a hacerse pardo rojizo en el techo. En la fracción arena aparecen nódulos de pirita, que a veces rellenan caparazones de foraminíferos.

Esta facies ocupa el centro de la zona estudiada, con profundidades que oscilan desde los 30 mts. al noreste, cerca de la desembocadura del Guadalquivir, hasta más de 100 mts. cerca del talud presenta interdigitaciones arenosas que constituyen zonas de transición y cambios laterales de facies hacia sedimentos más arenosos.

H. Materiales de la plataforma externa y comienzo del talud.

Se trata de materiales que se encuentran a profundidades comprendidas entre los 150 y 200 mts. Se diferencian dos zonas, una al norte, constituida por sedimentos fangosos, con un contenido en arena del 3 al 14%, mal seleccionada; y otro al sureste de la zona estudiada, donde aparece un material arenoso-fangoso, mal seleccionado. Presenta abundantes foraminíferos (17%) sobre todo bentónicos.

Zona fango arenosa en la entrada a la Bahía de Cádiz.

Al NNW de Cádiz y frente al puerto de Rota, existe un área de granulometría compleja, constituida por fango y arenas fangosas que queda rodeada por las arenas infralitorales (A). Se trata de unos materiales que ocupan una zona de mayor profundidad, que forma una especie de canal submarino en la entrada a la Bahía, que sin duda está relacionada con los aportes de sedimentos procedentes del río Guadalete, influenciados por las mareas y corrientes.

Las muestras se presentan estratificadas con una alternancia de arena y fango, predominando la arena en la base, con abundante cuarzo y conchuela y, en general, bastante mal seleccionado. Esta alternancia indica probablemente un régimen sedimentario estacional relacionado con los aportes recibidos, del Guadalete, al variar el régimen fluvial.

ANÁLISIS DE LOS COMPONENTES

El estudio de los componentes se ha realizado analizando, por una parte la fracción arena y por otra la fracción total:

COMPONENTES DE LA FRACCIÓN ARENA

Cuarzo. Es el componente terrígeno más importante de los sedimentos, su

contenido medio según Folk (1968), varía entre el 35 y 50%, según la naturaleza de la roca madre. En la zona muestreada su contenido dentro de la fracción arena, oscila entre más del 80% en la parte infralitoral a menos del 2% en las facies fangosas de la plataforma media y externa y aumenta al aumentar el porcentaje de arena del sedimento en detrimento del contenido en conchuela. En el resto de la zona el contenido de cuarzo de esta fracción oscila entre el 20 y 80%, aumentando a medida que nos alejamos de la misma. En el gráfico de la figura 3 se puede observar claramente su relación con la granulometría.

Micas. Su contenido medio en los sedimentos varía entre el 5 y el 10%, dependiendo en gran manera de los aportes, siendo muy escasa en la fracción arena, aunque siempre aparece. La más frecuente es la mica blanca o moscovita. En la zona muestreada, su contenido varía inversamente al porcentaje de arena en el sedimento, aumentando pues en facies arcillosas. Oscila entre un 0.5% en las arenas a un 5% en arcillas.

Glauconita. Se designa con este nombre a unos granos verdosos de tamaño arena y a un mineral micaceo-arcilloso, rico en hierro. Su aspecto es variado, pudiendo aparecer en granos sueltos o rellenando caparazones de foraminíferos. La importancia de este mineral se debe a que su génesis está restringida al ámbito marino casi exclusivamente, en zonas donde la materia orgánica en descomposición facilita su formación, así como una temperatura media entre 15 y 20°C, profundidades superiores a los 20 mts. y una lenta velocidad de sedimentación.

En la zona estudiada el contenido en glauconita, en la fracción arena, varía desde menos del 0.5% en arenas cercanas al litoral, hasta más del 5% en las zonas distales de la plataforma. Al Norte, entre los 30 y 300 mts. de profundidades, el contenido supera el 3%, es la zona que ocupan las facies arcillosas.

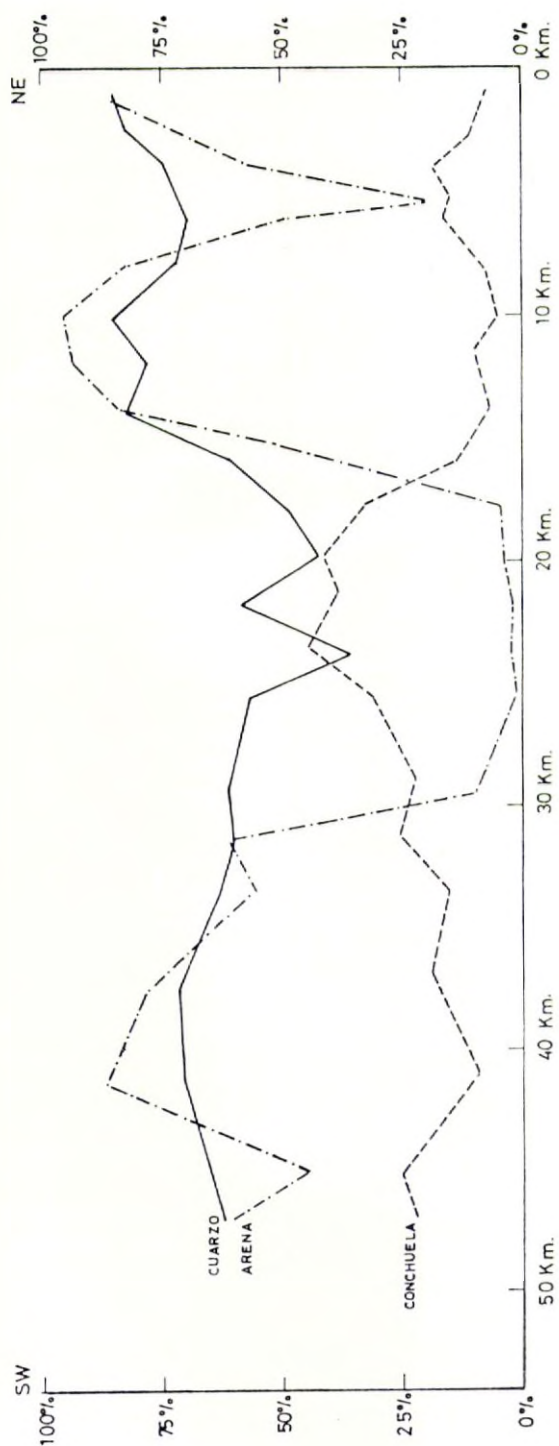
Las variaciones en la vertical, dentro de una misma muestra indican variaciones medioambientales en distintos momentos de la sedimentación observándose en las arenas más cercanas a la costa y en general en todas las muestras que presentan estratificaciones un aumento del contenido en glauconita hacia el techo.

Minerales pesados. Se denominan así, un conjunto de minerales de elevado peso específico, superior a 2.85, muy estables y resistentes. Son minerales raros en sedimentos no arenosos, y en estos el contenido medio es del 1%. Tienen interés porque son indicadores de la roca madre, también pueden determinar, cuando aparecen en grandes concentraciones, la existencia de yacimientos submarinos de interés económico, por lo que su estudio como componente del sedimento es aconsejable.

En la zona muestreada el contenido en minerales pesados varía desde un 0% en las facies fangosas de la plataforma media y externa, hasta un 4% en facies más arenosas. Se observa una clara correlación con el tamaño de grano. No se han determinado porcentajes relativos de especies minerales dentro de la fracción pesada pero se han detectado la presencia de: turmalina, circón, rutilo, epidota, hornblenda, granates (almandino), magnetita, etc.

Fragmentos de roca. Son los componentes más representativos de la roca madre, aparecen con más frecuencia en facies litorales e infralitorales, siendo

VARIACION DEL CONTENIDO EN ARENA, CUARZO Y CONCHUELA CON LA DISTANCIA A LA COSTA



- DISTANCIA A LA COSTA -

FIG.3

los más abundantes los fragmentos de roca ostionera procedentes de la erosión de fondos rocosos, escollos y acantilados costeros; también han aparecido fragmentos de roca caliza, areniscas, pizarras y cantos rodados de cuarcita, procedentes sin duda de los aportes del Guadalquivir y Guadalete.

Su contenido en las muestras extraídas es muy escaso y solo en unas pocas estaciones se han encontrado porcentajes superiores al 1% de la fracción arenosa.

Carbonatos. Son componentes fundamentales de los sedimentos, representándose en forma mineral o como restos de seres vivos tales como caparazones de moluscos, foraminíferos, algas calcáreas, etc.

Las variaciones de los carbonatos con la granulometría y la distancia a la costa se muestra en el gráfico de la figura 10 donde se les relaciona con el contenido en conchuela de la fracción arena. Se observa un gran paralelismo entre los porcentajes de conchuela y carbonatos, superando ese último a la conchuela en algunas muestras, debido a la presencia de calcita, aunque siempre el componente mayoritario de los carbonatos es la conchuela.

Conchuela. Es el componente principal de los carbonatos de la fracción arena. En el gráfico de la figura 10 se representa su relación con los carbonatos de la fracción arena.

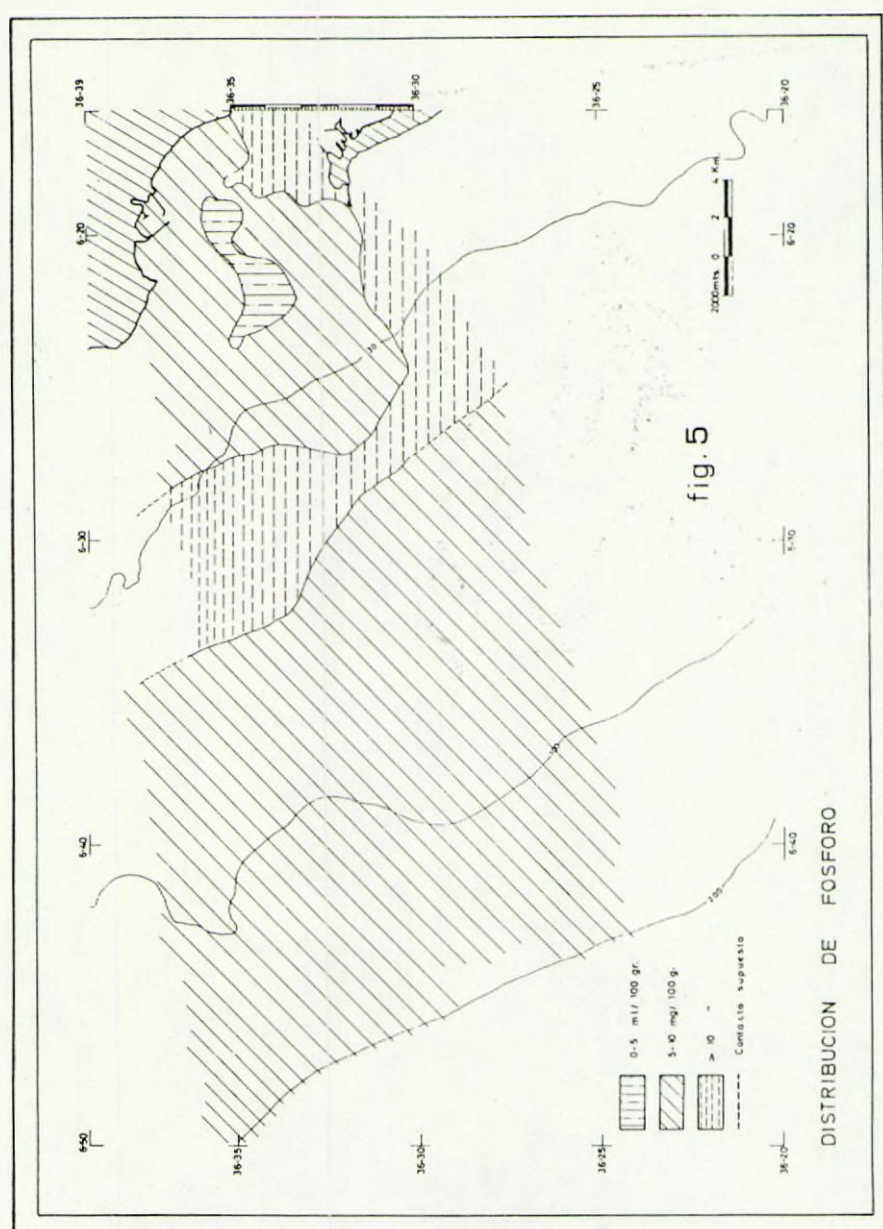
La mayor concentración respecto a la fracción arena, se encuentra en la zona más septentrional de la plataforma media coincidiendo con las facies arcillosas donde se alcanza más del 40% de esta fracción; pero el contenido en arena de estas facies es mínimo (menos del 2%), por lo que este máximo no es en absoluto representativo de la totalidad del material, a partir de esta zona, en dirección Este y Oeste, hacia facies más arenosas, disminuye el contenido en conchuela, aumentando el de cuarzo.

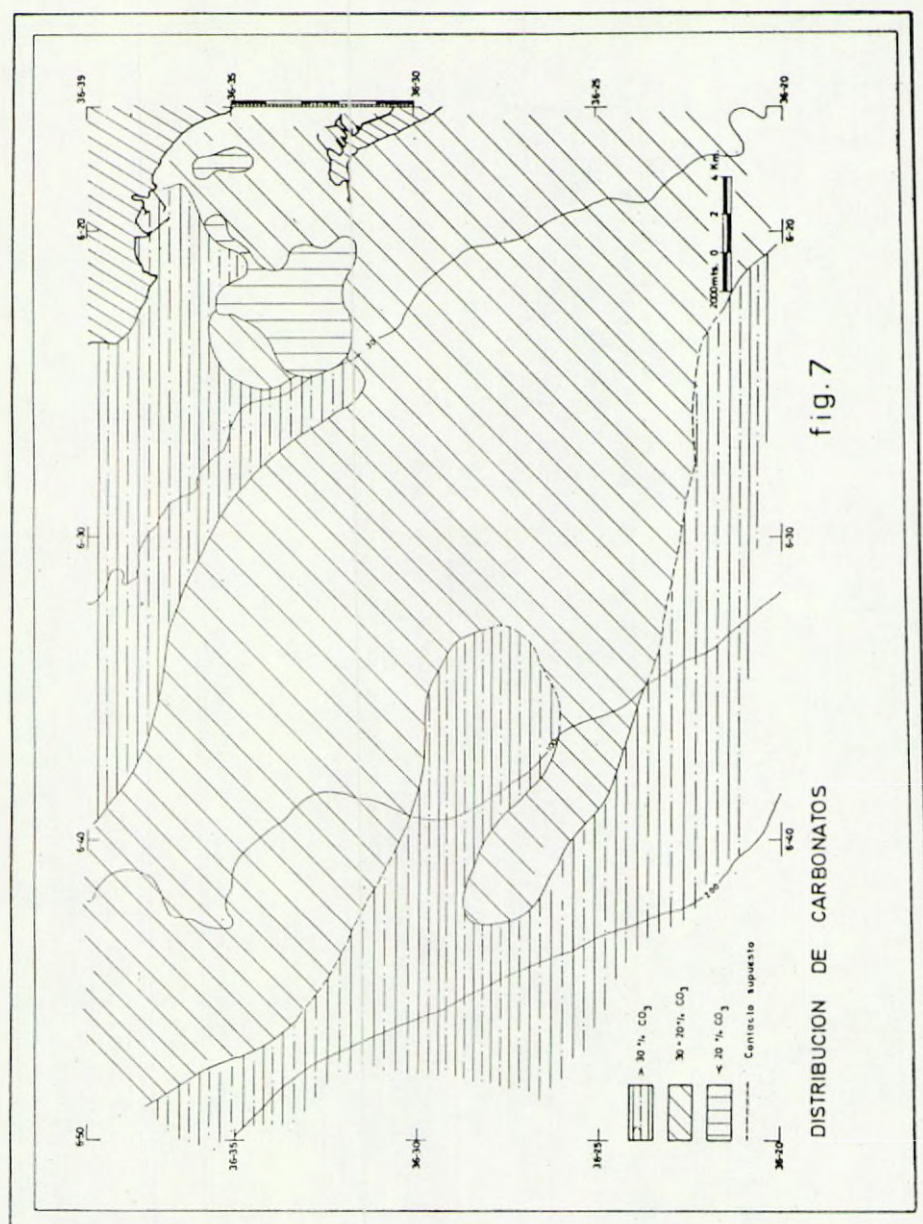
La composición de la conchuela la constituyen mayoritariamente los fragmentos de conchas de moluscos (gasterópodos y bivalvos). Otros componentes de la conchuela son los foraminíferos (bentónicos y planctónicos). Estos son protozoos del grupo de los amébidos, con la facultad de emitir pseudópodos a través de unos finos agujeros en su caparazón, que en general es calcáreo.

Los foraminíferos, en general, son fósiles de facies, es decir su presencia en los sedimentos está ligada a la existencia de determinadas condiciones ambientales en el momento de su deposición, de tal forma, que sus asociaciones determinan muy bien las condiciones ecológicas de ese momento. Por otra parte, la distribución batimétrica de especies es muy estricta, presentando variantes debidas a los cambios ambientales de temperatura.

En su distribución se observa una zona con más del 25% de foraminíferos de la fracción arena, que se corresponde con las facies fangosas de la plataforma media. En zonas más arenosas, el contenido máximo se encuentra en las arenas de la plataforma externa y comienzo del talud con un contenido que oscila entre el 15 y 20%.

El contenido en foraminíferos bentónicos supera siempre al de planctónicos, aumentando ambos con la distancia a la costa, alcanzándose el máximo en el comienzo del talud, con más del 15% de foraminíferos bentónicos y un 3% de planctónicos.





VARIACIONES DEL CONTENIDO EN PIGMENTOS Y FANGO CON LA DISTANCIA A LA COSTA



FIG. 8

Otros componentes de la conchuela son equinodermos, espículas de esponja, ostrácodos y briozoos, fundamentalmente.

COMPONENTES TOTALES

Dado que muchos de los componentes de las muestras se encuentran en condiciones de tamaño, morfología y composición no reconocibles por métodos directos es necesario expresar la composición química de la muestra total, habiéndose determinado los contenidos en materia orgánica, nitrógeno orgánico, fósforo soluble, pigmentos y carbonatos. A continuación se describen los principales componentes de la fracción total:

Materia orgánica: Normalmente no constituye más de un 0 a 10% del total del sedimento y procede de la actividad orgánica, diferenciándose del carbono que se encuentra en forma de carbonatos constituyendo los caparazones de moluscos, foraminíferos, etc., y cuyo estudio se realiza separadamente.

Las principales fuentes de materia orgánica son el plancton, organismos bentónicos y nectónicos, aportes fluviales y vertidos urbanos e industriales.

En la zona estudiada, los valores en general son bajos, oscilan entre un mínimo de 0.02% en las arenas cuarcíferas de la zona infralitoral, que recubren los materiales pliocenos, hasta un máximo de 1.57 en las facies fangosas de la plataforma media y externa.

En el mapa de la figura 4 se observa su distribución y en el gráfico de la figura 8 su variación con la distancia a la costa y la profundidad, observándose una clara relación entre el contenido de materia orgánica y el tamaño grano, de forma tal que la concentración de esta en el sedimento aumenta cuanto más arcilloso sea este, disminuyendo en facies arenosas.

Respecto a las variaciones que experimenta dentro de una misma muestra, el contenido sigue manteniendo la misma relación es decir mayor contenido en M.O. cuanto más arcilloso sea el estrato o nivel.

Carbono orgánico. Se entiende por tal, al carbono que se encuentra formando parte de las moléculas orgánicas no carbonatadas, tales como hidratos de carbono, lípidos, proteínas, etc. Se ha comprobado que del total de materia orgánica de un 50 a un 60% es carbono orgánico; Trask (1936) propuso como contenido medio el 56%, dato que permite calcular el porcentaje de carbono orgánico a partir de la materia orgánica y viceversa, dividiendo aquella por el coeficiente 1.8.

Su distribución y variación coincide con la de la materia orgánica.

Fósforo soluble. El contenido en fósforo soluble proporciona una idea aproximada de la capacidad de fertilización (regeneración de nutrientes) de las aguas que están en contacto con los sedimentos así como de las condiciones del medio sedimentario.

En el mapa de la figura 5 se muestra la distribución de fósforo en la zona estudiada, en mg/100 g de sedimento. Los valores son muy bajos, observándose un máximo de 16.38 mg/100 g. en la facies fango arcillosa de la plataforma media y externa.

En los gráficos de las figuras 8 y 9 se muestran las variaciones del contenido en fósforo respecto a materia orgánica y agua observándose, en líneas generales, un aumento de estos a medida que aumenta el contenido en fango, debido a la capacidad de absorción de la arcilla.

Nitrógeno orgánico. Varía del 3 al 8% de la M.O. total. El nitrógeno procedente de restos animales y vegetales se encuentra sobre todo en forma orgánica; si las condiciones resultan favorables (medio oxidante) y con ayuda de microorganismos se produce el efecto de nitrificación; por medio del cual del N.O. se transforma en nitrógeno inorgánico en cantidades variables dependiendo de las características del sedimento.

Sus valores en general son bastante bajos oscilando entre el 0.01 y el 0.1% siguiendo similar variación que el resto de los parámetros geoquímicos correspondiendo los valores más altos a zonas fangosas y los más bajos a arenosas.

C/N. Este coeficiente mide la capacidad de descomposición de la materia orgánica y se basa en la distinta velocidad de descomposición entre el carbono orgánico que es bastante estable y el nitrógeno orgánico que se transforma muy rápidamente. Este cociente será bajo (próximo a 6) en sedimentos poco descompuestos y subirá conforme se descompongan estos.

Los resultados obtenidos muestran una variación progresiva con valores de 6 a 7 en la zona infralitoral hasta valores de 12 a 15 en la plataforma externa y borde del talud, lo cual indica que el grado de descomposición de la materia orgánica es mayor cuanto más alejados de la costa estén los sedimentos.

Pigmentos. Bajo este término se agrupan un conjunto de sustancias tales como clorofilas y carotenoides que se encuentran en el fitoplancton y en vegetales marinos.

Según Lorenzen (1974) existe una gran relación entre los pigmentos contenidos en los sedimentos, la concentración de clorofila en el agua superficial y la profundidad de la columna de agua.

Se han calculado los valores de los pigmentos verdes de las muestras extraídas, en partes por millón (ppm), dando en general valores muy bajos que oscilan entre 0.06 ppm, en las arenas de la zona infralitoral y de 1.74 en las facies fangosas de la plataforma media.

En el mapa de la figura 6 se representa la distribución del contenido en pigmentos, correspondiendo los valores más altos a las zonas fangosas. En el gráfico de la figura 8 se representa la variación del contenido en pigmentos y su relación con el contenido en fango y la distancia a la costa, observándose un gran paralelismo entre ambas gráficas; esta variación es similar a la materia orgánica y otros parámetros geoquímicos, debido a su directa relación con el contenido en arcilla.

H₂O. El agua es uno de los componentes mayoritarios de los sedimentos, alcanzándose en algunas muestras más del 50% en peso. Tiene gran importancia en los procesos diagenéticos, es decir procesos que se dan en los sedimentos después de su deposición, aportando a estas sustancias que lleva en disolución y disolviendo otras.

En un sedimento de granulometría uniforme, el contenido en agua decrece con la profundidad, debido a la compactación del material. Sin embargo el va-

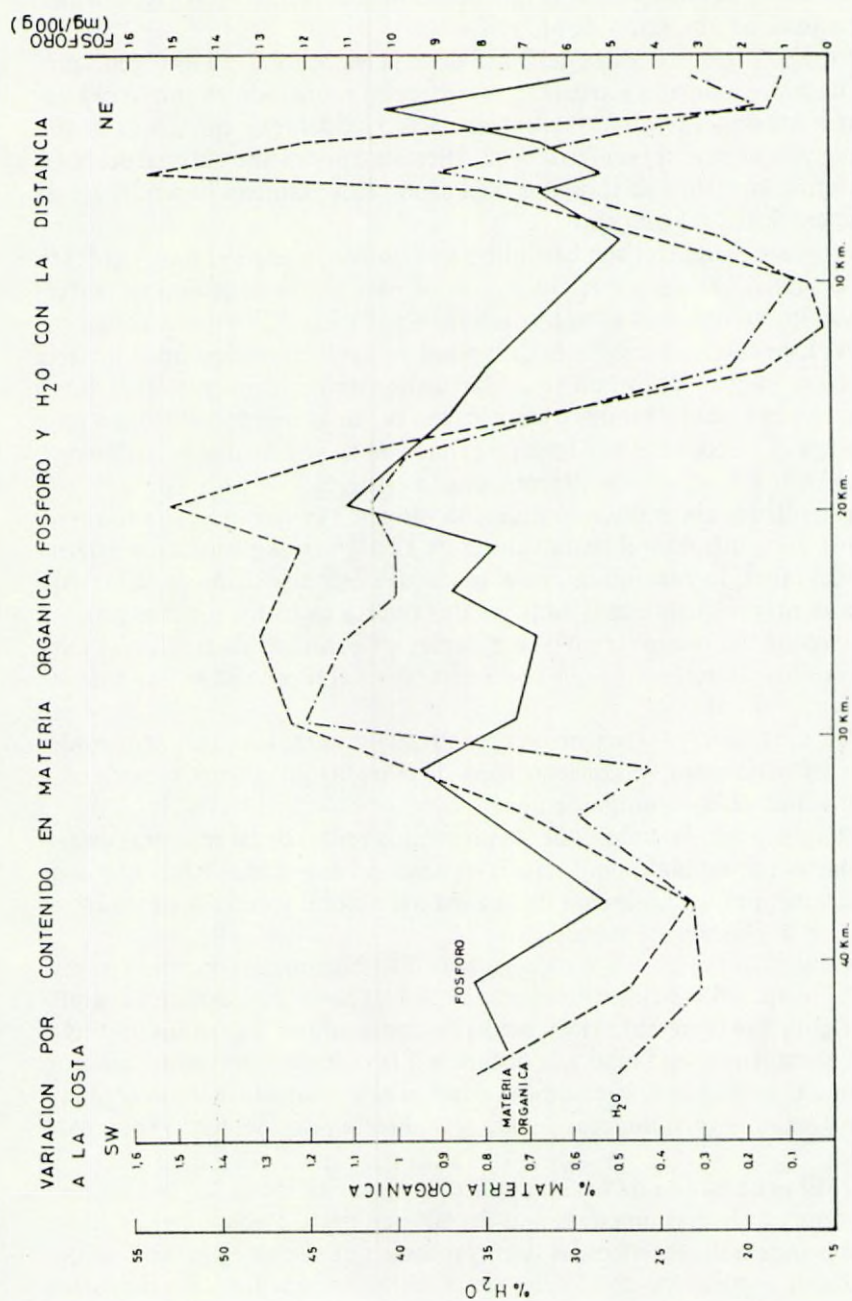


FIG. 9

VARIACIONES DE LOS CARBONATOS DE LA FRACCION ARENA Y FRACCION TOTAL CON LA DISTANCIA A LA COSTA



FIG. 10

lor calculado para las distintas muestras extraídas es poco seguro, debido a ciertos factores que alteran el contenido en el agua original del sedimento, que van desde la toma de muestras, transporte, etc., hasta su análisis en el laboratorio.

Su distribución en la zona estudiada muestra un mayor contenido en facies fango-arcillosas y disminuyendo en zonas arenosas.

En el gráfico de la figura 9 se expresa su relación con el contenido en fango, materia orgánica y fósforo.

Carbonatos (fracción total). Son componentes fundamentales de los sedimentos, pudiendo presentarse como: detríticos, de precipitación química y bioquímica (caparazones, fósiles, etc.) (Ver distribución en figura 7).

En general, en toda la zona, los sedimentos contienen más del 20% de carbonatos del total de la muestra, independientemente de su granulometría, aunque en facies arenosas, como las de la zona infralitoral y plataforma externa el porcentaje supera el 30%, mientras que en facies fangosas de la plataforma media oscila entre el 20 y 30%.

Los materiales más pobres en carbonatos (menos del 20%) se encuentran en una zona ubicada en la entrada de la bahía, de granulometría y composición anómala (véase la figura 2).

No existe una clara correlación entre el contenido en carbonatos y el tamaño de grano ya que el porcentaje de carbonatos de la muestra total oscila dentro de unos límites bastante bajos independientemente de que las facies sea arenosa o fangosa; sin embargo las diferencias son notables dentro de la fracción arena, ya que cuando el contenido en arena es alto esta fracción es muy cuarcífera, mientras que en muestras con porcentajes bajos en arena aumenta el contenido en carbonatos, debido a la disminución de cuarzo; hecho que debe de estar relacionado probablemente con la procedencia de los aportes.

En el gráfico de la figura 10 se expresan las variaciones de los contenidos en carbonatos y conchuela de la fracción arena con la distancia a la costa y en la misma figura se muestra la variación de los carbonatos totales y de la fracción arena con la distancia a la costa.

CONCLUSIONES

Los resultados del análisis granulométrico muestran que los sedimentos no consolidados de esta zona, se caracterizan por su naturaleza fango-arenosa, con una composición de la arena mayoritariamente cuarcífero carbonatada, procediendo esta última fracción de los fragmentos de conchas presentes en el sedimento. Otros componentes de la arena como micas, minerales pesados o glauconita se encuentran en cantidades inferiores al 5%, no alcanzando en muchos casos el 1%. Son abundantes los fósiles, sobre todo en facies arenosas, entre los que se encuentran moluscos, (bivalvos y gasterópodos), foraminíferos (bentónicos y planctónicos), equinodermos, espículas de esponjas, ostrácodos, briozoos y otros.

El análisis de los componentes totales refleja la pobreza en compuestos orgánicos, con un contenido máximo de materia orgánica de 1.57% en las facies

fangosas de la plataforma media y externa, observándose una clara relación con la granulometría, ya que los mayores contenidos de esta sustancia se encuentra en las arcillas, debido a la mayor capacidad de absorción de esta, encontrándose las arenas muy lavadas, y lo mismo sucede con los demás componentes orgánicos.

En líneas generales, en la zona estudiada se pueden diferenciar tres zonas, una litoral e infralitoral, con profundidades entre los 5 y 20 mts., con fondos constituidos por conglomerados en facies roca ostionera, parcialmente recubiertos por arenas muy cuarcíferas y pobres en M.O. y otros componentes orgánicos.

Otra de plataforma media y externa, con profundidades entre los 30 y 100 mts., de naturaleza arcillosa, relacionada con los aportes procedentes del Guadalquivir y donde los materiales contienen los máximos porcentajes de M.O. y otros componentes.

En ambas zonas los sedimentos se orientan en dirección paralela a la costa (NW-SE), debido a la influencia de corrientes en esa dirección.

La tercera zona corresponde a la parte más distal de la plataforma continental y comienzo del talud, con profundidades entre 100 y 200 mts., y se caracteriza por su naturaleza fango-arenosa y un mayor contenido en foraminíferos bentónicos. Su distribución en el fondo responde a la existencia de corrientes profundas perpendiculares a la costa en dirección al talud.

BIBLIOGRAFIA

- CAÑADA GUERRERO, et al (1977); Estudio mineralógico de los sedimentos costeros y mineralógico-sedimentológico de la plataforma continental submarina entre el paralelo de Cádiz y el meridiano 6°41' Longitud W. Resumen Proyecto FOMAR (zona Huelva-Cádiz) Cádiz.
- ESTABLIER, R.; BLASCO, J.; GOMEZ, A. y ESCOLAR, D. (1984); Materia orgánica en los sedimentos de la Bahía de Cádiz y sus zonas de marismas y salinas. Invest. Pesquera 48 (2) pp. 285—301.
- GIRO, S. y MALDONADO, A. (1983); Definición de facies y procesos sedimentarios en la plataforma continental de Valencia (Mediterráneo Occidental). Estudio oceanográfico de la plataforma continental. Seminario Interdisciplinar Comité Conjunto Hispano-Americano. Cádiz.
- GOMEZ PARRA, A. (1983); Determinación de los niveles de contaminación por metales pesados y su evolución estacional en los sedimentos de la Bahía de Cádiz y sus zonas de esteros y marismas. Tesis Universidad Cádiz. Cádiz.
- HERAS, A.R. et al. (1956); Análisis de los fondos de la Bahía de Cádiz. Bol. I.E.O., n.º 75.
- INSTITUTO HIDROGRAFICO DE LA MARINA, (1972); Carta náutica 443, De Chipiona a Cabo Roche. Cádiz.
- LORENZEN, C.J. (1963); Chlorophylls-Degradation products in sediments of Black Sea. Contribution n.º 2828 Woods Hole Oceanographic Institution.
- MABESSONE, J.M., (1963); Coastal sediments and coastal development near Cadiz (Spain). Geologic en Mijnbouws; Amsterdam, Vol, 42, pp. 23-43.
- ORR, W.L. y GRADY, J.R. (1957); Determination de chorophyll derivatives in marine sediments. Deep-Sea Research, 1957. Vol. 4. pp. 263-271.
- PEREZ MATEOS, J. et al, (1982); Mineralogía de los arenales costeros españoles. Tramo Málaga-Ayamonte. Bol. Geol. y Minero, T. XLIII, 1-18.
- SEGADO, M. et al. (1984); Estudio de los sedimentos recientes de la plataforma continental gaditana entre Chipiona y Cabo Roche. Bol. Geol. y Minero. T. XLV-IV. pp. 310-324.

ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS PROPIEDADES DE LOS SEDIMENTOS COSTEROS MARINOS DEL SECTOR NOROCCIDENTAL DEL MAR DE ALBORAN

J. Cano, D. Cortes

Instituto Español de Oceanografía,
Centro Costero de Fuengirola.

RESUMEN

Se muestrearon 7 puntos del sector noroccidental del Mar de Alborán (Bahía de Almería, Motril, Caleta de Vélez, Bahía de Málaga, Placer de las Bóvedas, Sabinillas y Bahía de Algeciras).

Se estudió la granulometría y la materia orgánica del sedimento.

Para determinar la materia orgánica, se utilizaron 2 técnicas: calcinación y análisis químico (método de Walkley y Black, 1934). Se compararon dichas técnicas mediante análisis de regresión ($r = 0,58$).

La Bahía de Algeciras ($\bar{x} = 1.35$), presenta el mayor porcentaje de materia orgánica, siendo la zona de Sabinillas y Placer de las Bóvedas ($\bar{x} = 0.56$) la que presenta el menor porcentaje.

SUMMARY

Sediment samples of 7 places of Alboran Sea North-West area have been taken (Bahía de Almería, Motril, Caleta de Vélez, Bahía de Málaga, Placer de las Bóvedas, Sabinillas y Bahía de Algeciras).

Studies of sediment granulometry and organic matter have been made.

In order to evaluate the organic matter two technics are employed: calcination and chemical analysis (Walkley and Black's method). Both technics have been compared by means of linear-regression analysis ($r = 0.58$).

Bahía de Algeciras is the place where the greatest percentage of organic matter have been found ($\bar{x} = 1.35$), and the Sabinillas-Placer de las Bóvedas area the one with the smallest percentage ($\bar{x} = 0.56$).

INTRODUCCION

A pesar de las numerosas campañas oceanográficas realizadas en el Mar de Alborán, son muy escasos los datos sobre el contenido en materia orgánica de los sedimentos. Debido a su importancia en ecología marina hemos iniciado su estudio.

El área de muestreo está comprendida entre la Bahía de Almería y la Bahía de Algeciras, figura 1, diferenciándose en ella zonas carentes de vertidos industriales y urbanos (Sabinillas, Placer de las Bóvedas, Caleta de Vélez, Motril) y zonas fuertemente afectadas por estos vertidos (Bahía de Algeciras, Bahía de Málaga y Almería).

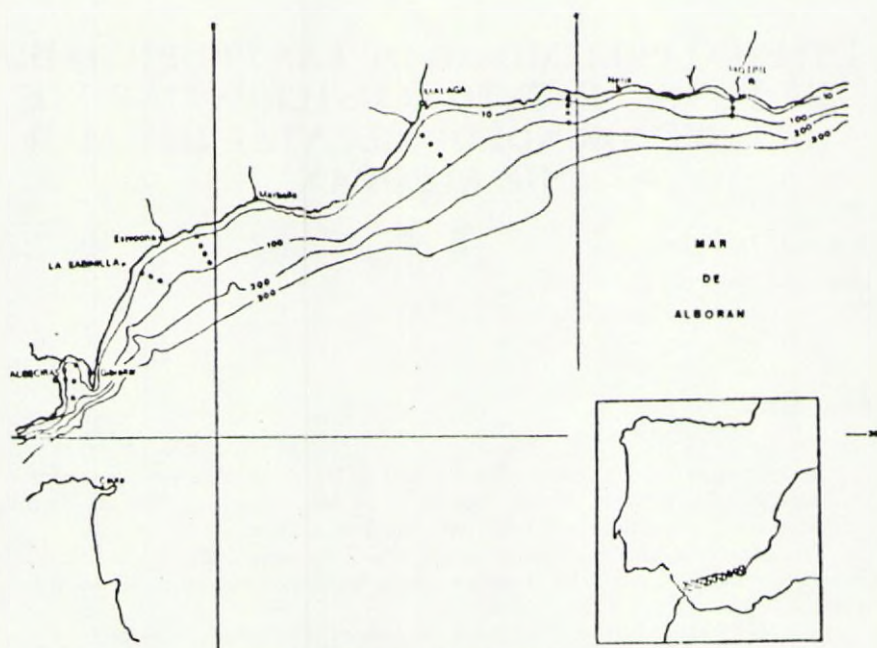


FIG. 1.-- Mapa de las Estaciones.

Una forma interesante de evaluar la contaminación en este variado litoral puede ser la medida de la acumulación de materia orgánica en sedimentos, teniendo en cuenta la estructura de estos.

En esta comunicación presentamos algunos resultados relativos a la metodología empleada (dado que hemos utilizado, para determinar la materia orgánica, dos métodos con el fin de comparar resultados y ver la fiabilidad de ambos), distribución de materia orgánica y características de los sedimentos.

Elaborados los datos sobre comunidades bentónicas, se puede hacer referencia a que en zonas de alto contenido en materia orgánica la comunidad es muy pobre en organismos y con una diversidad muy baja, López-Jamar (1978) y Bader (1954).

MATERIAL Y METODOS

MUESTREO

Los sedimentos fueron recolectados mediante una draga Van Veen entre Diciembre de 1978 y Junio de 1979. Una vez recogido el sedimento fue congelado a bordo del barco, para su posterior traslado al laboratorio, siendo descongelado en este antes de ser sometido a un proceso de desecación a 90° C.

De estas muestras desecadas se toman tres fracciones: 100 g para la granulometría y dos fracciones de 2 g para determinar la materia orgánica contenida en el sedimento por análisis químico y calcinación.

Las estaciones muestreadas junto con su profundidad están indicadas en la Tabla I y su localización en la figura 1.

TABLA I

Situaciones y profundidades

Bahía de Almería		Motril		Caleta de Vélez		Bahía de Málaga		Placer de Las Bóvedas		Sabinillas		Bahía de Algeciras	
esta- ción	prof. (m)	esta- ción	prof. (m)	esta- ción	prof. (m)	esta- ción	prof. (m)	esta- ción	prof. (m)	esta- ción	prof. (m)	esta- ción	prof. (m)
AL1	25	M1	58	C1	25	G2	50	B1	25	S2	50	A1	30
AL1	50	M2	100	C2	50	G4	100	B2	50	S4	100	A2	30
AL3	75	M3	10	C3	75	G5	10	B3	75	S5	10	A3	30
		M4	30	C4	100			B4	100			A4	86
												A10	50
												A13	5

TECNICAS

Para el estudio granulométrico se emplea la técnica más generalizada (Buchanan, 1971), los tamices utilizados siguen una progresión de V_2^2 (serie de Tyler).

Con estos datos se construye una curva acumulativa semilogarítmica, a partir de esta curva se obtiene:

— Mediana (la nomenclatura utilizada es la de la sección de Petrología del C.S.I.C.).

— Coeficiente de selección (Trask, 1950).

Para la determinación de la materia orgánica se han seguido dos métodos (Holme, 1971):.

A) Calcinación: Una vez secada la muestra (90° C) se lleva a una mufla a 380° C durante 24 horas. Se ha elegido esta temperatura porque a 475° C se comprueba que gran parte de los carbonatos se descomponen.

B) Análisis químico. De entre todos los métodos propuestos, Fernández del Riego (1956), López-Benito (1966), Ros (1966), se ha elegido el de Walkley y

Black (1934) por su rapidez y comodidad. Está basado en una oxidación de la materia orgánica del sedimento con dicromato potásico y posterior valoración del exceso del dicromato añadido con sal ferrosa. El dicromato utilizado es 1N, el medio ácido, necesario para la oxidación de la materia orgánica, se consigue con sulfúrico concentrado al añadirlo a la solución acuosa. Siendo la difenilamina el indicador de oxirreducción utilizado, como sal ferrosa se ha empleado el sulfato ferroso amónico.

RESULTADO Y DISCUSION

En la tabla II se representan los valores medios de los datos obtenidos en las estaciones de muestreo, en el período comprendido entre los meses de Diciembre de 1978 a Junio de 1979.

TABLA II

Estación	MATERIA ORGANICA			GRANULOMETRIA		
	Análisis Químico %	Calcinación %	Diferencia	Mediana	Coficiente de Selección	Tipo de Sedimento
AL ₁	0.71	1.20	0.49	0.08	1.25	Arena muy fina
AL ₂	0.37	0.94	0.57	0.08	1.25	Arena muy fina
AL ₃	0.59	1.81	1.22	0.32	2.52	Arena media
M ₁	0.87	1.64	0.77	0.05	1.47	Pelita
M ₂	0.80	1.20	0.40	0.05	1.16	Pelita
M ₃	0.24	0.55	0.31	0.125	1.27	Arena fina
M ₄	1.10	1.44	0.34	0.08	1.47	Pelita
C ₁	1.52	1.70	0.18	0.05	1.16	Pelita
C ₂	1.61	1.74	0.13	0.05	1.16	Pelita
C ₃	0.54	1.42	0.88	0.80	1.98	Arena gruesa
C ₄	0.50	1.37	0.87	0.50	1.58	Arena gruesa
G ₂	1.67	3.32	1.65	0.05	1.47	Pelita
G ₄	1.03	2.45	1.42	0.50	1.98	Arena gruesa
G ₅	0.56	0.94	0.38	0.125	1.25	Arena muy fina
B ₁	0.23	1.18	0.95	0.50	1.58	Arena gruesa
B ₂	0.67	1.65	0.98	0.50	1.98	Arena gruesa
B ₃	0.87	1.65	0.78	0.32	2.00	Arena media
B ₄	0.39	1.04	0.65	0.32	2.00	Arena media
S ₂	1.05	1.82	0.77	0.08	1.58	Arena muy fina
S ₄	0.42	1.53	1.11	0.80	2.50	Arena gruesa
S ₅	0.32	0.47	0.15	0.125	1.25	Arena fina
A ₁	1.64	6.64	5.00	> 2	3.16	Sefita
A ₂	2.12	2.90	0.78	0.08	1.58	Arena muy fina
A ₃	1.35	2.39	1.04	0.50	2.50	Arena gruesa
A ₄	0.83	1.41	0.58	0.125	1.25	Arena fina
A ₁₀	1.10	1.57	0.47	0.20	2.50	Arena fina
A ₁₃	1.03	1.50	0.47	0.32	2.52	Arena media

De los valores obtenidos para toda la zona muestreada de materia orgánica, por análisis químico, hemos calculado la media, dándonos un valor de 1.04, a la vista de este dato deducimos que:

A) La Bahía de Algeciras, con un valor medio de 1.35, presenta el mayor porcentaje de Materia Orgánica, debido no solo a ser una bahía muy cerrada, sino a la ubicación en su interior de una fábrica de celulosa, una refinería, la afluencia de aguas residuales no depuradas y a que todos los vertidos agrícolas del campo de Gribaltar fluyen a la bahía a través de los ríos Palmones y Guadarranque.

B) La especial hidrología —Afloramiento— de la zona de Sabinillas y Placer de las Bóvedas, la carencia de vertidos industriales, así como los pequeños núcleos urbanos ubicados en su litoral, justifican un valor medio de 9.56, muy por debajo de la media (1.04).

C) La Bahía de de Málaga, con un valor de 1.09 también supera la media. Las muestras fueron tomadas en la desembocadura del río Guadalhorce, el cual atraviesa una amplia zona de cultivos.

D) Dado el escaso nº de muestras tomadas en la Bahía de Almería, no damos un carácter definitivo al resultado de 0.56 de valor medio.

Con el fin de comparar los dos métodos utilizados en la determinación de la materia orgánica en sedimento (calcinación y análisis químico) aplicamos un análisis de regresión, concluyéndose que la correlación no es buena ($r = 0.58$). figura 2.

Hemos observado a lo largo del estudio, que en los meses muestreados se mantiene el mismo nivel de materia orgánica en las diversas estaciones. De lo cual deducimos que en estas zonas el contenido en materia orgánica del sedimento no parece ser función de las épocas del año muestreadas.

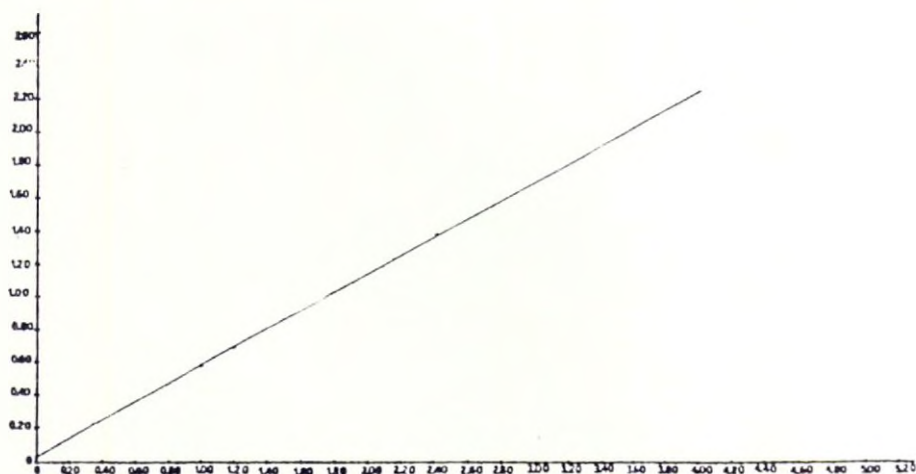


FIG. 2.

BIBLIOGRAFIA

- BADER, R.G. (1954): «The role of organic matter in determining the distribution of pelecypods in marine sediments». *J. Mar. Res.* 13, 131-134.
- BUCHANAN, J.B. (1967): «Dispersión and demography of some infaunal echinoderm population» *Symp. Zool. Soc. Lond.*, 20, 1-11.
- FERNANDEZ DEL RIEGO, A. (1956): «El contenido en carbono orgánico en los sedimentos de la ría de Vigo. Algunos datos sobre la relación carbono-nitrógeno». *Bol. Inst. Espa. Oceano.*, 78.
- HOLME, N.A. y McINTYRE, A.D. (1971): «Methods for the study of marine benthos». IBP Handbook, núm. 16, 334 pág.
- LOPEZ-BENITO, M (1966): «Variación estacional del contenido de materia orgánica en las arenas de la playa de Areiño (Ría de Vigo)». *Inv. Pesq.* 30, 233-246.
- LOPEZ-JAMAR, E. (1978): «Primeros datos sobre la biomasa y la composición del bentos infaunal de la ría de Pontevedra en relación con el contenido en materia orgánica del sedimento». *Bol. Inst. Espa. Oceano.*, IV (1), 55-69.
- LOPEZ-JAMAR, E. (1978): «Macrobentos infaunal de la Ría de Pontevedra». *Bol. Inst. Espa. Oceano.* IV (4), 111-130.
- ROS VICENT, J. (1966): «Contribución al estudio de la materia orgánica en los sedimentos marinos de la cuenca occidental del Mediterráneo». *Bol. Inst. Espa. Oceano.*, 127.
- TRASK, P.D. (1950): «Applied sedimentación». John Wiley & Sons Inc., New York, 707 pág.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. (1934): «An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method». *Soil Sci.*, 37, 29-38.

ENRIQUECIMIENTO POTASICO DE ZEOLITAS

J. L. López Ruiz y M. Muñoz Alvarez

Departamento de Química de la U.N.E.D.

Plaza de San Antonio, 2. 11003 Cádiz

RESUMEN

La recuperación de potasio a partir del agua del mar es un interesante problema de investigación, habiéndose experimentado un nuevo método consistente en cambio iónico entre una zeolita cálcica o sódica, y el agua del mar. El potasio marino es sórbido en una columna de zeolita y ésta queda enriquecida en contenido potásico. Ensayamos varias zeolitas y alcanzamos resultados alentadores, ya que la mejor zeolita intercambia alrededor de $10 \text{ mg K}^+/\text{g}$ de zeolita.

SUMMARY

The potassium recuperation from sea water is an interesting problem of investigation, a new method being carried out by ionic exchange between a sodium or calcium zeolite and sea water. The marine potassium is sorbed on a column of zeolite which becomes enriched in potassium content. We have tried several zeolites and got encouraging results. The best zeolite interchanges about $10 \text{ mg K}^+/\text{g}$ of zeolite.

INTRODUCCION

Desde hace mucho tiempo se viene prestando especial interés en la recuperación del potasio marino, habiéndose propuesto para ello diversas técnicas que apenas si han resultado comercialmente competitivas frente a las sales potásicas extraídas con facilidad y abundancia de los yacimientos terrestres. Una excepción verdaderamente singular por sus especiales características, la constituye la recuperación de las sales potásicas del Mar Muerto (1).

Moderadamente se están ensayando procedimientos imaginativos y realistas que puedan llegar en el futuro a tener interés comercial. Así, por ejemplo, se está trabajando en un proceso de recuperación de potasio mediante una técnica de amoniacación, que esencialmente es análoga al famoso proceso Solvay para la preparación de carbonato sódico. El procedimiento utiliza amoníaco —que

se recupera posteriormente—, anhídrido carbónico —que aparece luego en forma de CO_3Mg puro, útil— y salmuera marina —de donde procede el sulfato potásico que ofrece el proceso—. El método se fundamenta en que la solubilidad del sulfato potásico en disoluciones amoniacaes, decrece con el aumento de la concentración de amoniaco, más rápidamente que lo hacen otras sales (2) (3).

También, en otro sentido, nosotros hemos ensayado un nuevo procedimiento de recuperación de potasio marino, mediante la síntesis de zeolitas. Estas zeolitas sintetizadas incorporan potasio a sus estructuras, lo que puede conseguirse a partir de salmueras marinas, ricas en potasio (4).

Por otra parte, puede recuperarse potasio del agua del mar, llevando a cabo un proceso de cambio iónico con zeolitas (5). La potasificación de zeolitas puede ser asunto del mayor interés futura por la creciente importancia que las zeolitas, especialmente las potásicas, están tomando en agricultura como acondicionadoras de suelos y como coadyuvantes en la dosificación de abonos (6).

Con objeto de introducirnos en este tema, hemos llevado a cabo unos ensayos de cambio iónico utilizando columnas de diversas zeolitas comerciales y disolución potásica simple —ClK— en agua destilada, así como una salmuera marina artificial (7) y agua de mar natural.

METODOS DE TRABAJO

a) Zeolitas utilizadas.— Utilizamos las distintas zeolitas comerciales siguientes:

- 4A Bayer (4 Å), sódica; esferas
- 5A Bayer (5 Å), cálcica; esferas
- 10X Linde (8 Å), cálcica; cilindros
- 13X Linde (10 Å), sódica; cilindros

b) Técnica.— Los ensayos los llevamos a cabo a 20° C, en una columna de 1 cm. de diámetro, en la que colocamos 2 g de la zeolita de que se trate, con el contenido en humedad que le permite el tratamiento a 105° C durante veinticuatro horas. Se toman fracciones efluentes de 50 ml cada una, en la que se mide el contenido en potasio.

c) Tipos de disoluciones.— La disolución acuosa simple, de ClK, contiene 0,860 g de K^+ por litro. La salmuera marina artificial tiene 1,110 g de K^+ por litro. En el agua de mar natural existen 0,478 g de K^+ por litro. Esta última procede de la playa «La Calita» (Puerto de Santa María).

d) Velocidad de paso del afluente.— Cuando se trabaja con disolución potásica simple, la velocidad de paso es de 10 volúmenes de efluente por volumen del lecho y hora (VVH). En el caso de salmuera marina artificial y de agua de mar natural, se vio la necesidad de reducir la velocidad a 4 VVH.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la Tabla I exponemos los resultados encontrados en la experimentación de cuatro columnas de distintas zeolitas, pasando disoluciones de ClK en agua

destilada, con las concentraciones que se indican. Dichos resultados se refieren a gramos de potasio por litro, en cada fracción de 50 ml de efluente. Se aprecia notable retención potásica al paso de la primera fracción, sobre las zeolitas 5A y 13X.

En la Tabla II se encuentran los resultados de la retención que ha realizado el lecho zeolítico al paso de cada fracción. También, en otra columna de la Tabla, hemos colocado las cantidades acumuladas, comprobándose que se produce retención y que, consiguientemente, el procedimiento de enriquecimiento potásico zeolítico, es viable. Las cantidades retenidas son relativamente importantes, encontrándose manifiesta diferencia entre la retención tenida sobre la columna 13X y las demás.

TABLA I

Concentraciones de K^+ (g/l), de las diversas fracciones recogidas, con disolución potásica simple.

Fracciones	5A	13X	4A	10X
Afluente inicial	0,870	0,860	0,860	0,860
1. ^a fracción efluente	0,178	0,228	0,641	0,310
2. ^a	0,323	0,272	0,660	0,542
3. ^a	0,544	0,330	0,542	0,588
4. ^a	0,689	0,505	0,599	0,742
5. ^a	0,810	0,627	0,652	0,862
6. ^a	0,816	0,837	0,622	0,863
7. ^a	0,833	0,816	0,788	—
8. ^a	0,834	0,845	0,696	—
9. ^a	0,857	0,860	0,851	—

TABLA II

Cantidad de K^+ retenido por cambio iónico sobre Zeolitas mg/g) —retención y acumulación—, utilizando disolución potásica simple.

Fracción	5A		13X		4A		10X	
	Reten.	Acum.	Reten.	Acum.	Reten.	Acum.	Reten.	Acum.
1. ^a	17,30	—	15,80	—	5,47	—	13,75	—
2. ^a	13,67	30,97	14,70	30,50	5,00	10,47	7,95	21,70
3. ^a	8,15	39,12	13,25	43,75	7,95	18,42	6,80	28,50
4. ^a	4,52	43,64	8,87	52,62	6,25	24,67	2,95	31,45
5. ^a	1,50	45,14	5,82	58,44	5,20	29,87	0,00	31,45
6. ^a	1,35	46,49	0,57	59,01	5,95	35,82	0,00	31,45
7. ^a	0,92	47,41	1,10	60,11	1,80	37,62	—	—
8. ^a	0,90	48,31	0,37	60,48	4,10	41,72	—	—
9. ^a	0,32	48,63	0,00	60,48	0,23	41,95	—	—

En la Tabla III indicamos las capacidades máximas de retención de potasio sobre las zeolitas, que hemos encontrado en las condiciones de nuestros experimentos, expresadas en mg/g, meq/g y %, cuando se pasan disoluciones potásicas simples. Insistimos en que la retención que se consigue sobre 13X es interesante y del mismo orden que el conseguido cuando se recupera potasio por medio de síntesis de zeolitas (4).

En la Tabla IV exponemos los resultados obtenidos pasando una salmuera marina artificial y agua de mar natural, por una columna 13X. Las concentraciones potásicas eran de 1,10 g/l y de 0,478 g/l, respectivamente, con una velocidad de paso, en ambos casos, de 5 VVH.

TABLA III

Capacidades totales de retención de K⁺ sobre diversas zeolitas, con disoluciones simples.

Zeolita	mg/g	meq/g	% de K ⁺
5A	48,63	1,24	4,86
13X	60,48	1,55	6,05
4A	41,95	1,07	4,19
10X	31,45	0,80	3,14

TABLA IV.

Retenciones con salmuera marina artificial y agua de mar natural.

Zeolita	Tipo de agua	Retención			
		1.ª frac. (mg/g)	2.ª frac. (mg/g)	Total (mg/g)	%
13X	Salmuera	1,76	—	1,76	0,17
13X	De mar	6,64	0,74	7,38	0,74
5A	De mar	3,67	1,00	4,67	0,47
10X	De mar	4,55	0,00	5,55	0,56

Se aprecia que en la salmuera apenas si hay retención en la primera fracción eluida y prácticamente nada en la segunda (1,76 mg de K⁺ por gramo de zeolita, frente a los 60,48 mg/g obtenidos con disolución acuosa simple, según Tabla III). En cambio, con el agua del mar se consigue cierta retención en la primera fracción (6,64 mg/g) aunque muy escasa en la segunda. Se llega a 7,38 mg/g en total, habiendo que tener en cuenta que estas zeolitas comerciales pil-dorizadas, suelen contener alrededor del 25% de aglomerante, que puede ser inerte. Entonces la cantidad retenida sobre 13X pura, puede estimarse en unos 10,4 mg/g (1%), que es del mismo orden que los valores encontrados en la bibliografía (5), en donde se registran unos 13 mg/g.

CONCLUSIONES

Como conclusiones generalizadas de lo que hemos comentado anteriormente, podríamos señalar:

1.— Es factible la retención sobre zeolitas, del potasio contenido en el agua del mar.

2.— Con salmuera marina aparece escaso rendimiento de retención.

3.— Con agua de mar y baja velocidad de paso, se obtienen retenciones alentadoras.

4.— Mediante este trabajo se posibilita el camino experimental para el enriquecimiento potásico de zeolitas, cuyas aplicaciones pueden llegar a ser interesantes.

BIBLIOGRAFIA

- 1.— EPSTEIN, J.A.; Chem. and Ind., julio (1977), 573
- 2.— BULUTCU, A.N. y TOLUN, R.; 2.º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química (Barcelona, 1981).
- 3.— FERNANDEZ LOZANO, J.A.; I. Chem. Symposium, n.º 59 (U.K., 1980).
- 4.— LOPEZ RUIZ, J.L.; Chem. and Ind., agosto (1984), 556.
- 5.— CHEN, Y. y HSIU, L; También KUNG HSUEH JUAN HSUEH DADO, 2 (1979), 148.
- 6.— DYER, A.; Paper to British Association for advancement of Science, septiembre (1980).
- 7.— BUTT, J.B., TALLMADGE, J.A. y SAVAGE, H.R.; Chem. Eng. Process, 60, 11 (1964), 50.

BALANCE DE OXIGENO EN UN ECOSISTEMA LITORAL

J. Forja, M. Arjonilla, A. Gómez-Parra y D. Escolar*

Departamento de Química, Facultad de
Ciencias, Universidad de Cádiz, Apdo. 40
Puerto Real (Cádiz).

RESUMEN

Se ha determinado la distribución de oxígeno disuelto y otros parámetros fisicoquímicos complementarios en las aguas de un estero de la Bahía de Cádiz, estudiando la evolución circadiana de sus gradientes de concentración. Los muestreos se han realizado a seis profundidades diferentes durante la primera y el verano de 1985, utilizando un equipo especialmente diseñado para ese fin.

Se ha encontrado que en primavera el contenido de oxígeno disuelto, a cualquier profundidad, está determinado fundamentalmente por la alternancia de períodos en los que tiene lugar, o no, la producción fotosintética. Durante el verano, además de esa evolución horaria, se establecen gradientes verticales que en algunos casos superan los $3.7 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ m}^{-1}$. En estos meses se han detectado condiciones anóxicas en las capas de agua más próximas al fondo, mientras que en la superficie se alcanzan valores de hasta 180% de saturación durante las horas de mayor insolación. Estos resultados se relacionan con la existencia de una importante actividad biológica en los fondos, cuya intensidad varía estacionalmente.

SUMMARY

Balance of oxygen in coastal ecosystems. Dissolved oxygen and other physicochemical parameters distribution were studied in waters of a salt-pond located in the Bay of Cádiz during spring and winter of 1985. Sampling has been carried out at six selected depths, using a device specially build for this purpose.

In spring, oxygen content at any depth is fundamentally controled by the existence, or not, of phytoplanktonic production. Additionally, intense vertical profiles ($< 3.7 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ m}^{-1}$) are observed in winter. In these months, anoxic conditions in deep layers and oversaturation values of oxygen in the surface are observed. These results have been related with the existence of a intense microbiological activity in the sediments.

* Dirección actual: Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (C.S.I.C.) Apartado Oficial, Puerto Real (Cádiz).

INTRODUCCION

Las lagunas costeras y otros ecosistemas litorales similares se caracterizan generalmente por tener una profundidad muy reducida y recibir, de una manera directa, una gran carga de aportes terrígenos. En estos aportes se incluyen importantes cantidades de materia orgánica y nutrientes, lo que hace que estos ecosistemas presenten una elevada productividad. El desarrollo en ellos de una intensa actividad biológica determina la existencia de una fuerte demanda de oxígeno que, con frecuencia, supera los aportes producidos a través de la fotosíntesis y por difusión desde la atmósfera.

La concentración de oxígeno disuelto es el principal factor limitante del desarrollo y las posteriores transformaciones de la biomasa en estos ecosistemas. Su estudio tiene, en consecuencia, un especial interés en aquellas zonas en las que se realiza un aprovechamiento de su productividad bajo cualquiera de las posibles modalidades de acuicultura.

En este trabajo se analizan los primeros resultados obtenidos en el estudio del balance entre la producción y el consumo de oxígeno en un estero de la Bahía de Cádiz. Para estos esteros existe una importante bibliografía acerca de la evolución estacional de los principales parámetros fisicoquímicos y así como de la concentración de nutrientes de sus aguas (Arias y Establier, 1979; Establier et al., 1982, 1984). Sin embargo, salvo algunas observaciones preliminares (Alba y Núñez, 1982) no se había abordado hasta el momento presente el estudio de los perfiles verticales y la evolución circadiana de las características del medio.

De esta manera, se ha procedido al estudio sistemático de las variaciones de la concentración de oxígeno disuelto y otros parámetros fisicoquímicos a distintas profundidades de la lámina de agua durante varios días completos de la primavera y el verano de 1985.

MATERIAL Y METODOS

La localización del estero estudiado se muestra en la figura 1. Las muestras se tomaron en la parte más profunda de la poza próxima a la compuerta principal, a unos 14 m del muro de contención del estero.

Se ha realizado 3 muestreos intensivos en los que se han recogido un total de 164 muestras a diferentes profundidades de la lámina de agua (Tabla 1), con objeto de estudiar los ritmos circadianos y los perfiles verticales de la temperatura, oxígeno disuelto, sulfhídrico y pH, mientras el estero está en libre comunicación con el mar y cuando permanece cerrado. Las determinaciones se realizaron in situ siguiendo los métodos analíticos descritos por Strickland y Parsons (1972).

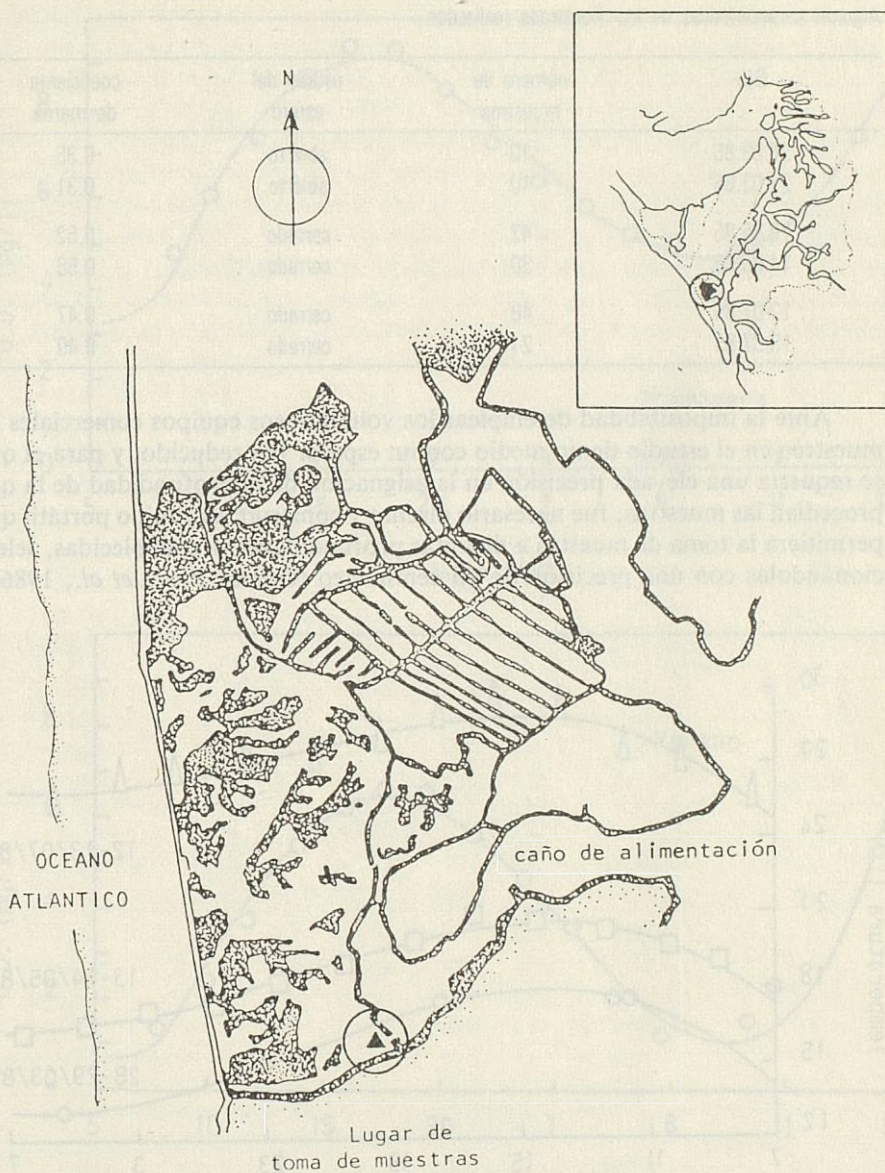


FIG. 1.— Plano de la salina de Santa Leocadia y localización del lugar de toma de muestras.

TABLA I.

Algunas características de los muestreos realizados.

Día	número de muestras	estado del estero	coeficiente de marea
28.03.85	10	abierto	0.35
29.03.85	10	abierto	0.31
13.05.85	42	cerrado	0.52
14.05.85	30	cerrado	0.56
12.07.85	48	cerrado	0.47
13.07.85	24	cerrado	0.49

Ante la imposibilidad de emplear los voluminosos equipos comerciales de muestreo en el estudio de un medio con un espesor tan reducido, y para el que se requería una elevada precisión en la asignación de la profundidad de la que procedían las muestras, fue necesario diseñar y construir un equipo portátil que permitiera la toma de muestra a distintas profundidades preestablecidas, seleccionándolas con una precisión de un centímetro (Gómez-Parra *et al.*, 1986).

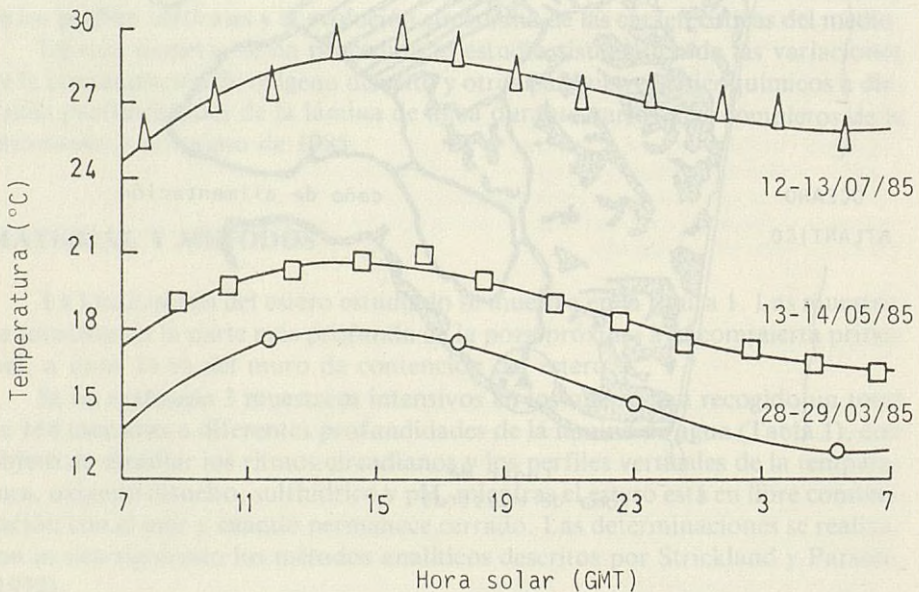


FIG. 2. — Variación circadiana de los valores medios de temperatura en la columna de agua para los tres muestreos realizados.

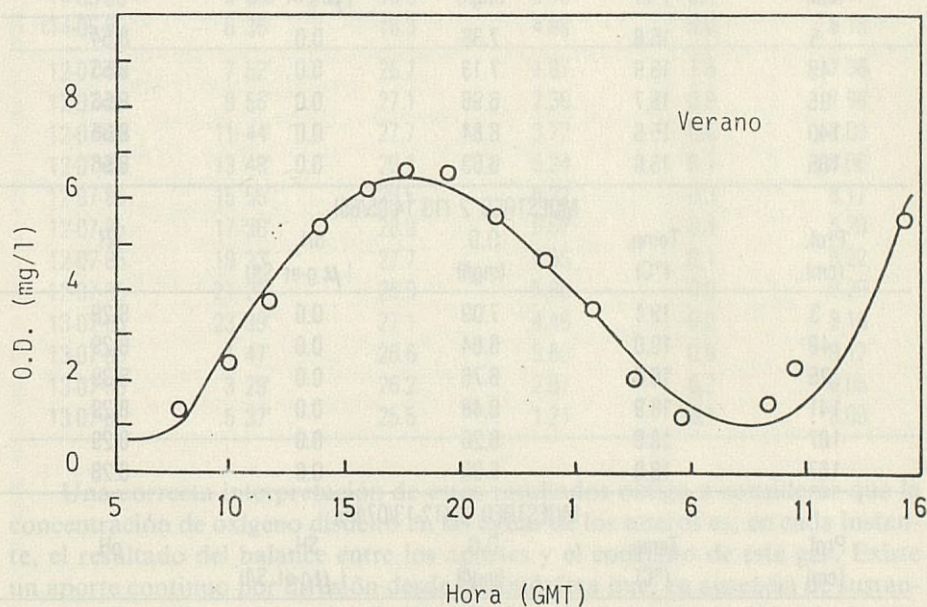
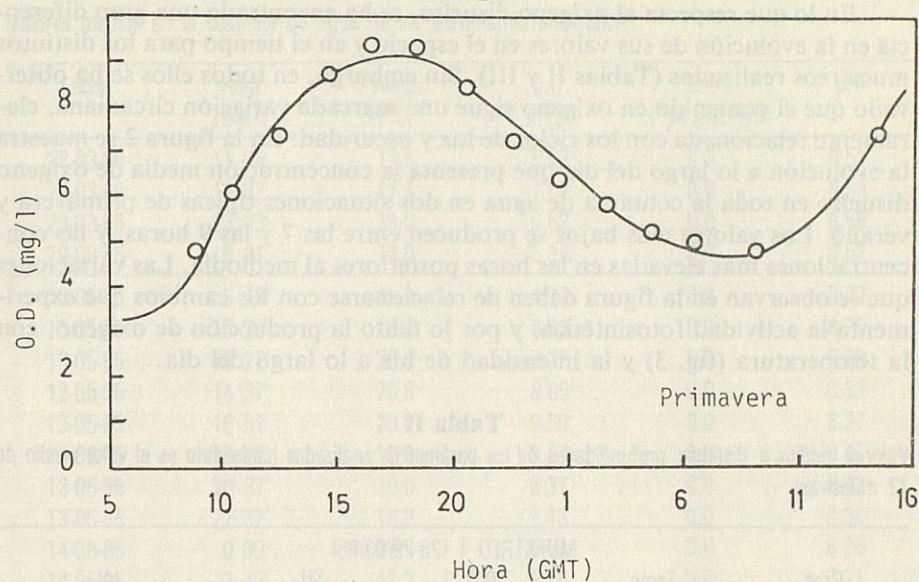


FIG. 3.— Evolución circadiana de la concentración media de oxígeno disuelto en la columna de agua para dos de los muestreos realizados (13-14/05/85 y 12-13/07/85).

RESULTADOS Y DISCUSION

En lo que respecta al oxígeno disuelto, se ha encontrado una gran diferencia en la evolución de sus valores en el espacio y en el tiempo para los distintos muestreos realizados (Tablas II y III). Sin embargo, en todos ellos se ha observado que el contenido en oxígeno sigue una marcada variación circadiana, claramente relacionada con los ciclos de luz y oscuridad. En la figura 2 se muestra la evolución a lo largo del día que presenta la concentración media de oxígeno disuelto en toda la columna de agua en dos situaciones típicas de primavera y verano. Los valores más bajos se producen entre las 7 y las 9 horas, y las concentraciones más elevadas en las horas posteriores al mediodía. Las variaciones que se observan en la figura deben de relacionarse con los cambios que experimenta la actividad fotosintética, y por lo tanto la producción de oxígeno, con la temperatura (fig. 3) y la intensidad de luz a lo largo del día.

Tabla II

Valores medios a distintas profundidades de los parámetros analizados (cada dato es el valor medio de 12 muestras).

MUESTREO 1 (28-29/03/85)				
Prof. (cm)	Temp. (°C)	O.D. (mg/l)	SH ₂ (μ g-at S/l)	pH
5	15.8	7.36	0.0	8.54
49	15.9	7.13	0.0	8.55
95	15.7	6.96	0.0	8.56
140	15.6	6.84	0.0	8.55
185	15.6	6.63	0.0	8.56
MUESTREO 2 (13-14/05/85)				
Prof. (cm)	Temp. (°C)	O.D. (mg/l)	SH ₂ (μ g-at S/l)	pH
3	19.1	7.09	0.0	8.28
49	19.0	6.84	0.0	8.29
95	18.9	6.76	0.0	8.39
141	18.9	6.48	0.0	8.29
187	18.9	6.26	0.0	8.29
187	18.9	6.09	0.0	8.28
MUESTREO 3 (12-13/07/85)				
Prof. (cm)	Temp. (°C)	O.D. (mg/l)	SH ₂ (μ g-at S/l)	pH
5	27.7	5.66	0.0	8.14
51	27.7	5.57	0.0	8.14
97	27.7	5.39	0.0	8.14
143	27.6	4.38	0.0	8.12
189	27.5	2.69	0.2	8.07
235	27.5	0.96	2.1	7.99

Tabla III

Valores medios en la columna de agua de los parámetros analizados.

Fecha	Hora (GMT)	Temp. (°C)	O.D. (mg/l)	SH ₂ (μ g-at S/l)	pH
28-03-85	11 35'	17.5	8.03	0.0	8.51
28-03-85	17 32'	17.4	7.69	0.0	8.59
28-03-85	23 03'	15.0	6.83	0.0	8.58
29-03-85	5 21'	13.0	5.38	0.0	8.52
13-05-85	8 49'	18.9	4.77	0.0	8.23
13-05-85	10 29'	19.7	6.03	0.0	8.26
13-05-85	12 27'	20.2	7.32	0.0	8.29
13-05-85	14 37'	20.6	8.65	0.0	8.33
13-05-85	16 31'	20.9	9.30	0.0	8.37
13-05-85	18 26'	19.9	9.21	0.0	8.41
13-05-85	20 37'	19.0	8.37	0.0	8.42
13-05-85	22 37'	18.2	7.13	0.0	8.35
14-05-85	0 39'	17.5	6.31	0.0	8.28
14-05-85	2 43'	17.2	5.76	0.0	8.21
14-05-85	4 37'	16.6	5.15	0.0	8.17
14-05-85	6 35'	16.3	4.89	0.0	8.13
12-07-85	7 52'	25.7	1.37	1.6	7.96
12-07-85	9 56'	27.1	2.39	0.9	7.98
12-07-85	11 44'	27.7	3.72	0.4	8.03
12-07-85	13 48'	29.1	5.34	0.1	8.08
12-07-85	15 55'	29.5	6.22	0.3	8.17
12-07-85	17 36'	28.9	6.62	0.4	8.20
12-07-85	19 23'	27.7	6.55	0.1	8.22
12-07-85	21 28'	26.9	5.65	0.0	8.20
13-07-85	23 39'	27.1	4.46	0.0	8.18
13-07-85	1 47'	26.6	3.60	0.0	8.12
13-07-85	3 29'	26.2	2.07	0.2	8.05
13-07-85	5 37'	25.5	1.21	0.1	8.00

Una correcta interpretación de estos resultados obliga a considerar que la concentración de oxígeno disuelto en las aguas de los esteros es, en cada instante, el resultado del balance entre los aportes y el consumo de este gas. Existe un aporte continuo por difusión desde la atmósfera que, en ausencia de sustancias que modifiquen las propiedades de la interfase aire-agua, depende fundamentalmente de las condiciones climáticas; de manera más señalada, de la presión atmosférica y de la velocidad del viento. La otra fuente de oxígeno en el estero, la producción a través de la fotosíntesis, tiene una importante componente estacional. Está relacionada directamente con la concentración de fitoplancton, cuya abundancia en los ecosistemas marinos situados en latitudes in-

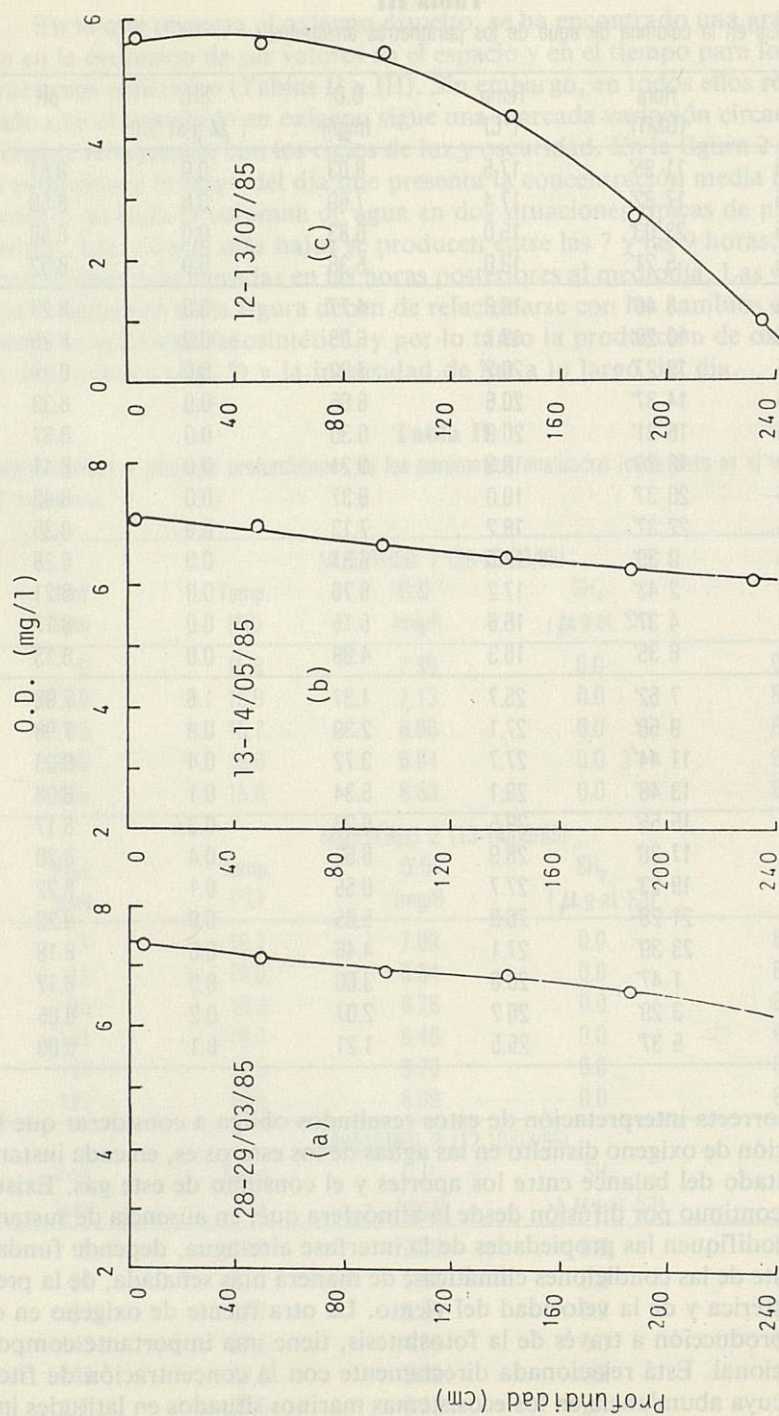


FIG. 4. — Gradientes verticales de la concentración media de oxígeno disuelto para los tres muestreos realizados.

termédias presenta una acusada evolución estacional, con unos mínimos más o menos definidos en los meses de verano e invierno (Fraga, 1960; Cabanas y González, 1983; Establier y Lubián, 1983). Dentro de un mismo día la fotosíntesis solo se produce cuando la radiación solar supera $0.18 \text{ cal cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Romankevich, 1984) y alcanza su valor máximo cuando la iluminación está comprendida entre 1.8 y $9 \text{ cal cm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

En la fig. 4 se muestran los gradientes verticales de los valores medios de oxígeno disuelto a lo largo del día para los 3 muestreos realizados. Los gradientes correspondientes a las situaciones de primavera (figs. 4a y 4b) son poco pronunciados, como también puede apreciarse en la tabla III. De las dos situaciones estudiadas en primavera, los contenidos de oxígeno disuelto más elevados se han registrado con el estero abierto, como consecuencia de una menor actividad biológica y un continuo intercambio de agua.

La evolución del contenido de oxígeno disuelto en la columna de agua durante el verano es sustancialmente distinta. De esta forma, en las horas en las que la producción fotosintética cesa, los aportes por difusión son totalmente insuficientes para las necesidades del estero y llegan a establecerse condiciones anóxicas en las capas de agua más profundas. Esto está motivado por la aceleración del metabolismo de todos los organismos que viven en el estero —desde bacterias hasta peces— al aumentar la temperatura. Influye también en el aumento de los requerimientos de oxígeno, el crecimiento experimentado por la biomasa en los meses transcurridos desde la primavera. En los meses de verano, la actividad enzimática realizada por los microorganismos en los sedimentos es también mucho más elevada (Blasco, 1985).

La existencia de condiciones anóxicas, con la presencia de altos contenidos de sulfhídrico en el medio, en los 40 cm más profundos durante las horas de la noche y valores de hasta un 180% de saturación que se observan en la superficie en los momentos de mayor insolación, determinan la aparición de importantes gradientes de profundidad (fig. 4c), que alcanzan valores de hasta $3.58 \text{ mg l}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Estos contenidos de oxígeno disuelto en la superficie son muy elevados si se considera que durante el verano se produce habitualmente un descenso de las poblaciones fitoplanctónicas en los ecosistemas litorales. Los valores encontrados no pueden ser explicados por un aumento de la difusión de oxígeno a través de la interfase aire-agua. Por otra parte, ni tan siquiera en el laboratorio pueden conseguirse valores de sobresaturación tan elevados insuflando aire por medio de un difusor o por otros procedimientos similares. La razón de los elevados porcentajes de oxígeno obtenidos en el verano durante las horas en que la radiación solar es más intensa, debe relacionarse con la evolución atípica que presenta la concentración de fitoplancton en los esteros de la Bahía de Cádiz (Establier, comunicación personal). A este respecto, los importantes aportes residuales terrígenos que recibe la zona (Sales et al., 1983) pueden provocar en esta zona que las concentraciones de fitoplancton en verano sean del mismo orden que las que se registran en primavera.

Las altas temperaturas y salinidades, que disminuyen la solubilidad del oxígeno en el agua de mar, son las causas que determinan los elevados porcentajes de saturación que se han detectado.

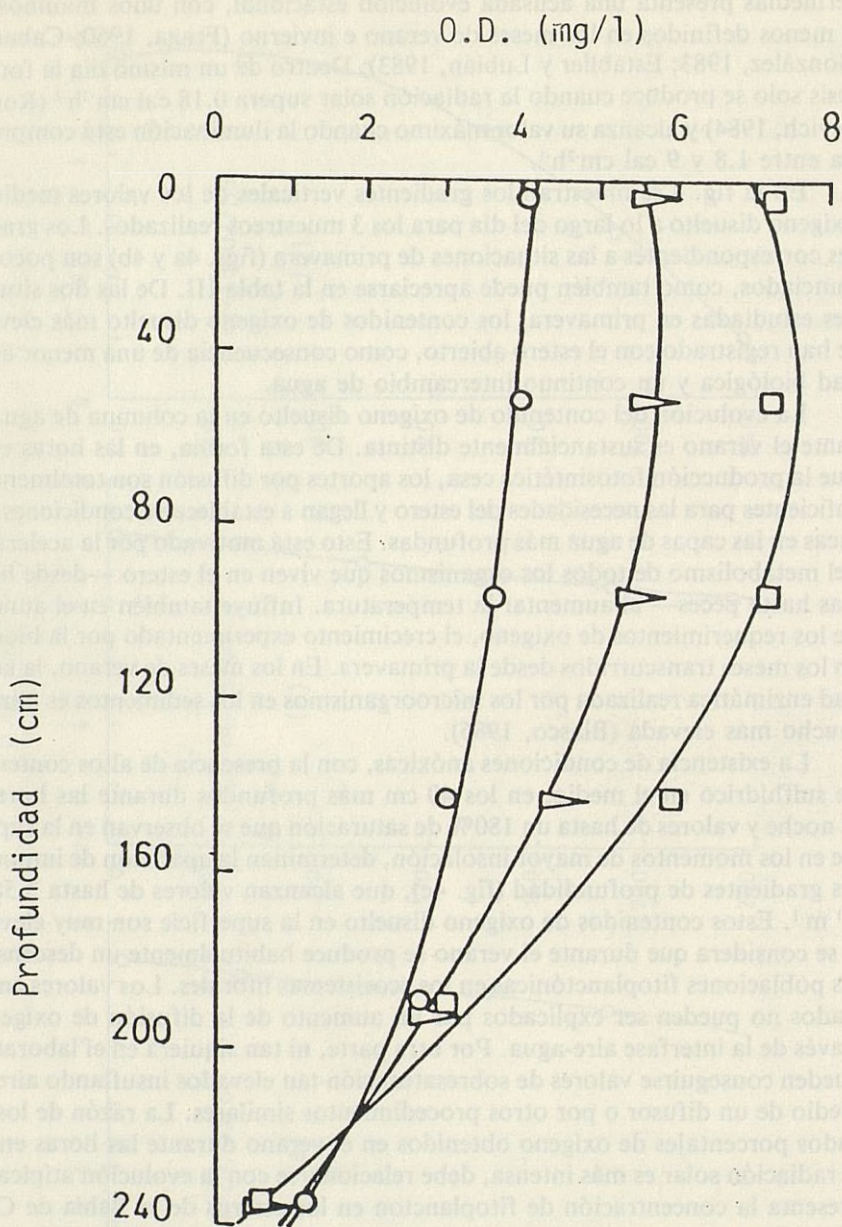


FIG. 5.— Gradientes y verticales de la concentración media de oxígeno disuelto durante el verano, para (Δ) un día completo, (○) muestreos efectuados durante la noche, y (□) muestreos efectuados durante el día.

El establecimiento de unos gradientes tan acusados en la concentración de oxígeno debe relacionarse con la existencia de una clara asimetría en los flujos de entrada y salida de este gas en la lámina de agua. Además de la producción fotosintética y el consumo a través de la respiración, que en una primera aproximación pueden suponerse constante a cualquier profundidad en estos ecosistemas litorales, existe un aporte continuo a través de la interfase aire-agua, y un consumo, muy localizado, que se produce a consecuencia de una elevada demanda bentónica de oxígeno. Esta última está motivada en su mayor parte por los procesos enzimáticos por los que se produce la degradación de la materia orgánica en el fondo. Esta actividad se produce también en la lámina de agua pero es, en comparación, menos importante (Blasco, 1985).

En la fig. 5 se muestra el desdoblamiento del perfil promedio de oxígeno obtenido en verano, para los muestreos efectuados durante el día y la noche. Como puede observarse, los procesos de fotosíntesis y demanda bentónica de oxígeno adquieren una mayor significación durante el día, lo que se traduce en la existencia de unos gradientes mucho más acusados.

En líneas generales, el pH en los ecosistemas litorales está muy relacionado con los procesos de producción y consumo de CO_2 , habiéndose encontrado, de esta manera, una marcada evolución estacional en el estero estudiado (Tablas II y III). Los valores más elevados se han registrado en primavera con el estero abierto, como consecuencia de la menor actividad biológica en las aguas del caño. Al cerrarse el estero en primavera se observa una disminución del pH motivada por una mayor liberación de CO_2 , que se produce durante el crecimiento del fitoplancton y de la biomasa que se presenta habitualmente en esta estación. Durante el verano, la aceleración de todos los procesos metabólicos con la temperatura, así como, los importantes aportes de CO_2 por actividad bacteriana en los sedimentos, son la causa de una nueva disminución del pH.

También se ha observado una gran dependencia de la hora del muestreo en los valores obtenidos. En la fig. 6 se muestra la evolución circadiana encontrada para los valores medios del pH en toda la lámina de agua durante los muestreos de primavera y verano. En ambos, el pH aumenta progresivamente sobre las horas de la puesta del sol. Posteriormente, se produce una disminución paulatina de sus valores durante la noche. Esta evolución según los ciclos de iluminación-oscuridad está claramente relacionada con la actividad fotosintética del fitoplancton, que se traduce en un consumo de CO_2 durante el día.

Mientras que en primavera los valores de pH permanecen prácticamente constantes a lo largo de la columna de agua, en verano se ha detectado la existencia de importantes gradientes verticales (Fig. 7). Se ha encontrado que en la parte superficial del estero (aproximadamente los primeros 120 cm) existe una acusada influencia de las variaciones de CO_2 relacionadas con los procesos de fotosíntesis y respiración. Esta zona es la responsable de la evolución circadiana de pH que se produce en el estero. Por el contrario, en la capa de agua más próxima al fondo (120-240 cm) existe un claro predominio del flujo de CO_2 desde el fondo sobre sus variaciones de concentración ligadas a la alternancia de periodos de iluminación y oscuridad.

El distinto comportamiento de las masas de agua situadas en la superficie

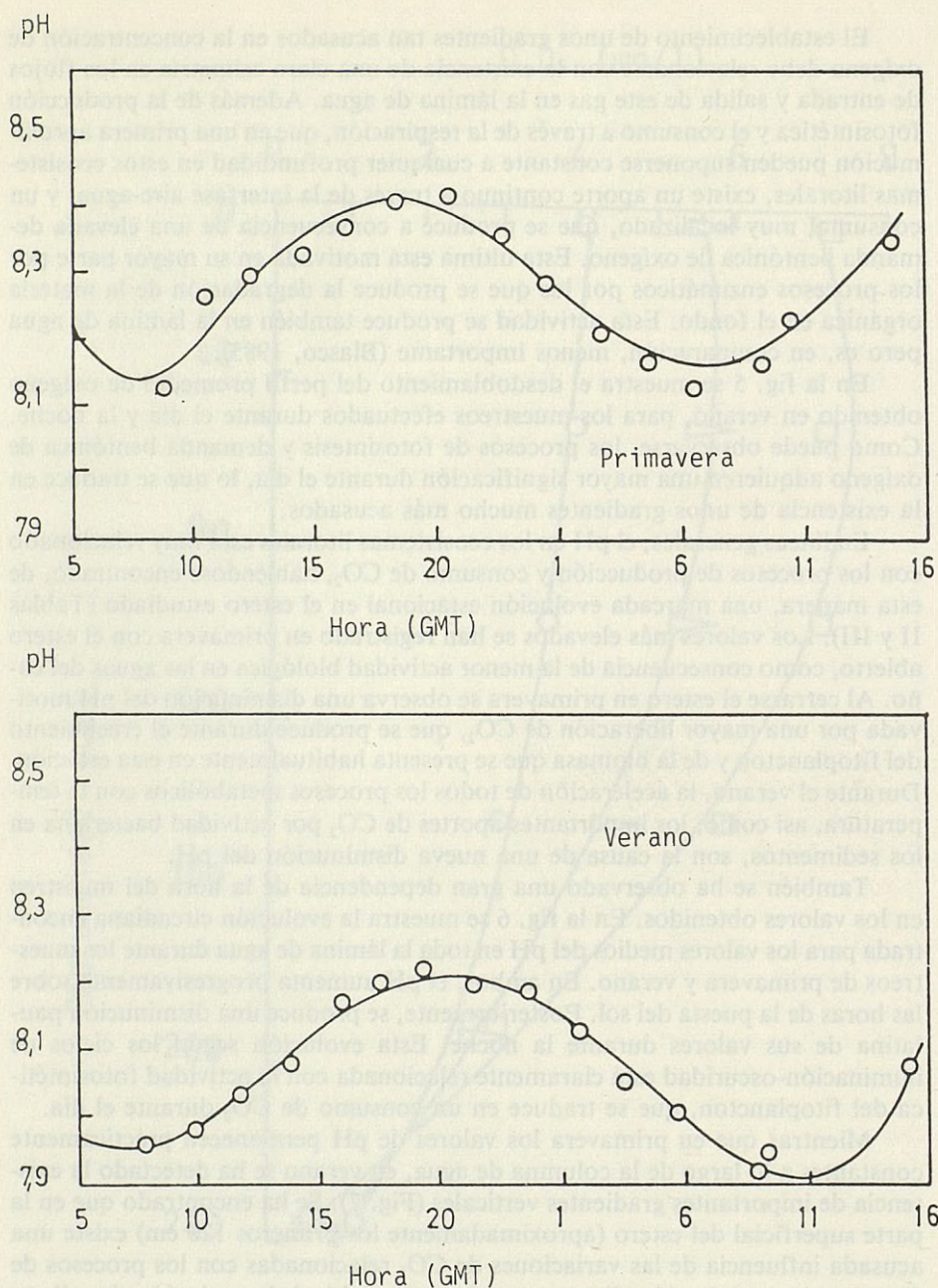


FIG. 6. — Evolución circadiana del pH medio en la columna de agua para dos de los muestreos realizados (13-14/05/85 y 12-12/07/85).

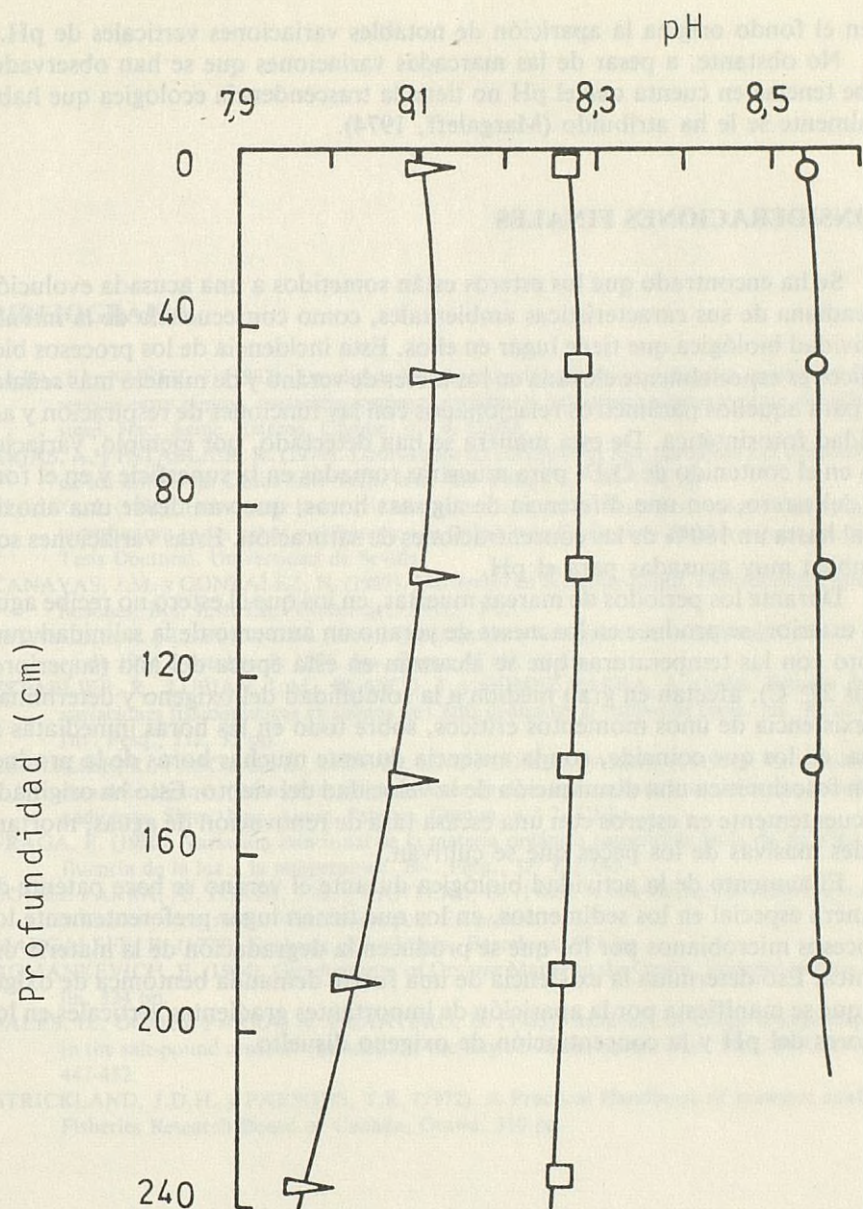


FIG. 7.— Gradientes verticales de pH medio para los tres muestreos realizados en:
 (○) primavera (28-29/03/85).
 (□) primavera 13-14/05/85)
 (▷) verano (12-13/07/85).

y en el fondo origina la aparición de notables variaciones verticales de pH.

No obstante, a pesar de las marcadas variaciones que se han observado, debe tenerse en cuenta que el pH no tiene la trascendencia ecológica que habitualmente se le ha atribuido (Margaleff, 1974).

CONSIDERACIONES FINALES

Se ha encontrado que los esteros están sometidos a una acusada evolución circadiana de sus características ambientales, como consecuencia de la intensa actividad biológica que tiene lugar en ellos. Esta incidencia de los procesos biológicos es especialmente elevada en los meses de verano y de manera más señalada para aquellos parámetros relacionados con las funciones de respiración y actividad fotosintética. De esta manera se han detectado, por ejemplo, variaciones en el contenido de O.D. para muestras tomadas en la superficie y en el fondo del estero, con una diferencia de algunas horas, que van desde una anoxia total hasta un 180% de las concentraciones de saturación. Estas variaciones son también muy acusadas para el pH.

Durante los períodos de mareas muertas, en los que el estero no recibe agua del exterior, se produce en los meses de verano un aumento de la salinidad que, junto con las temperaturas que se alcanzan en esta época del año (superiores a los 27° C), afectan en gran medida a la solubilidad del oxígeno y determinan la existencia de unos momentos críticos, sobre todo en las horas inmediatas al alba, en los que coincide, con la ausencia durante muchas horas de la producción fotosintética una disminución de la velocidad del viento. Esto ha originado frecuentemente en esteros con una escasa tasa de renovación de aguas, mortandades masivas de los peces que se cultivan.

El aumento de la actividad biológica durante el verano se hace patente de manera especial en los sedimentos, en los que tienen lugar preferentemente los procesos microbianos por los que se producen la degradación de la materia orgánica. Eso determina la existencia de una fuerte demanda bentónica de oxígeno que se manifiesta por la aparición de importantes gradientes verticales en los valores del pH y la concentración de oxígeno disuelto.

BIBLIOGRAFIA

- ALBA, F. y NUÑEZ, J. (1982). Estudio de la concentración de oxígeno disuelto en esteros: Diferencias entre puntos, variación temporal, incidencia del estancamiento y ritmo circadiano. *simp. Nac. Acuic. Esteros. Comun. n.º 4*. Cádiz.
- ARIAS, A. y ESTABLIER, R. (1979). Datos sobre las condiciones fisicoquímicas y el fitoplancton de los esteros de Cádiz. *Inf. Técn. Inst. Inv. Pesq.*, n.º 70, 1-26 pp.
- BLASCO, J. (1985). Estudios de las actividades potenciales amonificadoras, sulfooxidante y sulfatorreductora en las aguas y sedimentos de la Bahía de Cádiz, y su zona de esteros y salinas. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- CANAVAS, J.M. y GONZALEZ, N. (1983). Nutrientes en la Ría de Arosa. Distribución e interrelaciones. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 1 (1): 72-85.
- ESTABLIER, R. y LUBIAN, L.M. (1983). Fitoplancton e hidrografía de la Bahía de Cádiz de enero de 1974 a octubre de 1979. *Inv. Pesq.*, 47 (1): 39-56.
- ESTABLIER, R., LUBIAN, L.M., BLASCO, J. y GOMEZ PARRA, A. (1984). Estudio de las variaciones fisicoquímicas en salinas de Cádiz dedicadas al cultivo de peces. *Inf. Técn. Inst. Inv. Pesq.*, 112, 35 pp.
- ESTABLIER, R., PASCUAL, E., LUBIAN, L.M. y GOMEZ-PARRA, A. (1982). Variación estacional de algunos parámetros fisicoquímicos en diversas zonas de los esteros de tres salinas gaditanas. *Simp. Nac. Acuic. Esteros. Comun. n.º 2*. Cádiz.
- FRAGA, F. (1960). Variación estacional de la materia orgánica suspendida en la ría de Vigo. Influencia de la luz y la temperatura. *Inv. Pesq.*, 52: 127-140.
- GOMEZ-PARRA, A., FORJA, J.M. y CANTERO, D. (1986). A new device for sampling waters in shallow ecosystems. *Water Research*. En prensa.
- MARGALEFF, R. (1974). *Ecología*. Ed. Omega. Barcelona, 951 pp.
- ROMANKEVICH, E. (1984). *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*. Springer-Verlag. Berlín, 334 pp.
- SALES, D., GOMEZ-PARRA, A. y CANTERO, D. (1983). Incidence of urban sewage disposal in the salt-pound areas of the south of the Bay of Cádiz, Spain. *Mar. Poll. Bull.*, 14 (12): 447-452.
- STRICKLAND, J.D.H. y PARSONS, T.R. (1972). *A Practical Handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada. Ottawa, 310 pp.

COMPARACION DE DIFERENTES METODOS DE EXTRACCION DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS MARINOS

*M. Arjonilla, M. D. Frutos, J. Forja y A. Gómez-Parra**

Departamento de Química Física,

Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apdo. 40

Puerto Real (Cádiz).

RESUMEN

Se han comparado las concentraciones de Fe, Mn, Zn, Cu, Pb y Cd en sedimentos marinos procedentes de ocho esteros de la Bahía de Cádiz. Las soluciones de metales se han obtenido tras el tratamiento del sedimento con seis agentes de extracción diferentes. Los resultados obtenidos se han comparado con las concentraciones totales de esos metales determinadas tras la disolución completa de una alícuota de cada muestra.

Los porcentajes de extracción varían notablemente dependiendo del metal y del tratamiento a que es sometido el sedimento. Los mayores rendimientos se han obtenido con $\text{ClH}/\text{NO}_3\text{H}$ (10:1) a temperatura moderadamente alta, oscilando entre el 90.0% para el Mn y el 62.6% para el Pb, como valores promedio para todos los sedimentos estudiados. Los porcentajes de extracción más bajos se han obtenido con CH_3COOH (25%) CINH_3OH . En este caso oscilan en torno al 23.7% de la concentración total, como valor promedio para todos los metales estudiados.

El Mn es el elemento para el que se han obtenido unas diferencias menores entre los porcentajes extraídos con diferentes métodos de ataque, mientras que los valores más variables se han encontrado para el Fe y el Zn.

SUMMARY

Comparison of different methods for heavy metals extraction in marine sediments. Analysis has been carried out the concentration of heavy metals (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb and Cd) in the sediments from 8 salt-ponds of the Bay of Cádiz using six different extraction agents to obtain the solutions of metals. This results has been compared with the total concentration of metals in the sediments, measured after the absolute solution of a aliquote of each sample.

The extraction percentage changes remarkably depending on the sample treatment and the metal considered. The highest efficiency is obtained with $\text{ClH}/\text{NO}_3\text{H}$ (10:1) at moderately high temperature. The less efficiency is obtained with CH_3COOH (25%) / CINH_3OH . In this case the extraction percentage is around 23.7%. The minimum difference in the extraction percentage among the extraction agents studied has been found for Mn, while the maximum difference has been found for Fe and Zn.

* Dirección actual: Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (C.S.I.C.). 11510 Puerto Real (Cádiz).

INTRODUCCION

Los sedimentos marinos han sido considerados tradicionalmente como un sumidero de los metales pesados que acceden al medio marino (Turekian, 1977), por ello son utilizados usualmente como un excelente indicador de contaminación en los ecosistemas litorales (Katz y Kaplan, 1981; Förstner y Wittmann, 1979).

La medida de la concentración de metales requiere, en primer lugar, un tratamiento de las muestras con objeto de solubilizar los iones que han de determinarse. Este tratamiento consiste generalmente en una digestión ácida de una determinada cantidad de sedimento, que ha de ser realizada en unas condiciones preestablecidas. La elección, tanto del agente de extracción como del método operatorio, condicionan decisivamente los resultados que se obtienen en el posterior análisis.

A pesar de las ventajas que presentaría, no existe en la actualidad un único método que se emplee de manera generalizada para la extracción de metales en sedimentos. La elección realizada por cada autor suele ser muy empírica y, generalmente, está condicionada por la naturaleza de los sedimentos a estudiar. También influye en la elección del agente de extracción el tipo de interacción entre el metal y el sedimento que se pretende superar (Cosma et al., 1982; Berry Lions y Gaudette, 1979; Jackson, 1978; Katz et al., 1977), aunque estos tratamientos químicos rara vez son suficientemente selectivos como para establecer de un modo inequívoco la distribución de un metal entre las distintas fases del sedimento.

La gran dispersión de los métodos analíticos empleados tiene como principal inconveniente el que no sean directamente comparables las concentraciones de metales encontradas por autores diferentes en distintos lugares del océano. En la actualidad son pocos los trabajos en los que se ha determinado la eficacia de extracción de los reactivos más empleados y, en general, o bien el número de métodos comparados ha sido muy reducido (Gómez-Parra, 1983), o el estudio no ha comprendido a sedimentos cuya matriz mineral fuera fundamentalmente arcillosa (Van Valin y Morse, 1982).

En este trabajo se comparan las concentraciones de seis metales (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb y Cd) tras la aplicación de seis métodos de extracción de diferente reactividad. El estudio se ha realizado con sedimentos procedentes del interior de ocho esteros de la Bahía de Cádiz y los valores obtenidos se han comparado con las concentraciones totales de metales medidas tras una disolución total de los sedimentos.

MATERIAL Y METODOS

La localización de los esteros estudiados se muestra en la figura 1. En su elección se tuvo en cuenta que, tanto sus condiciones hidrodinámicas, como la concentración de metales estimada para sus fondos (Gómez-Parra et al., 1984)

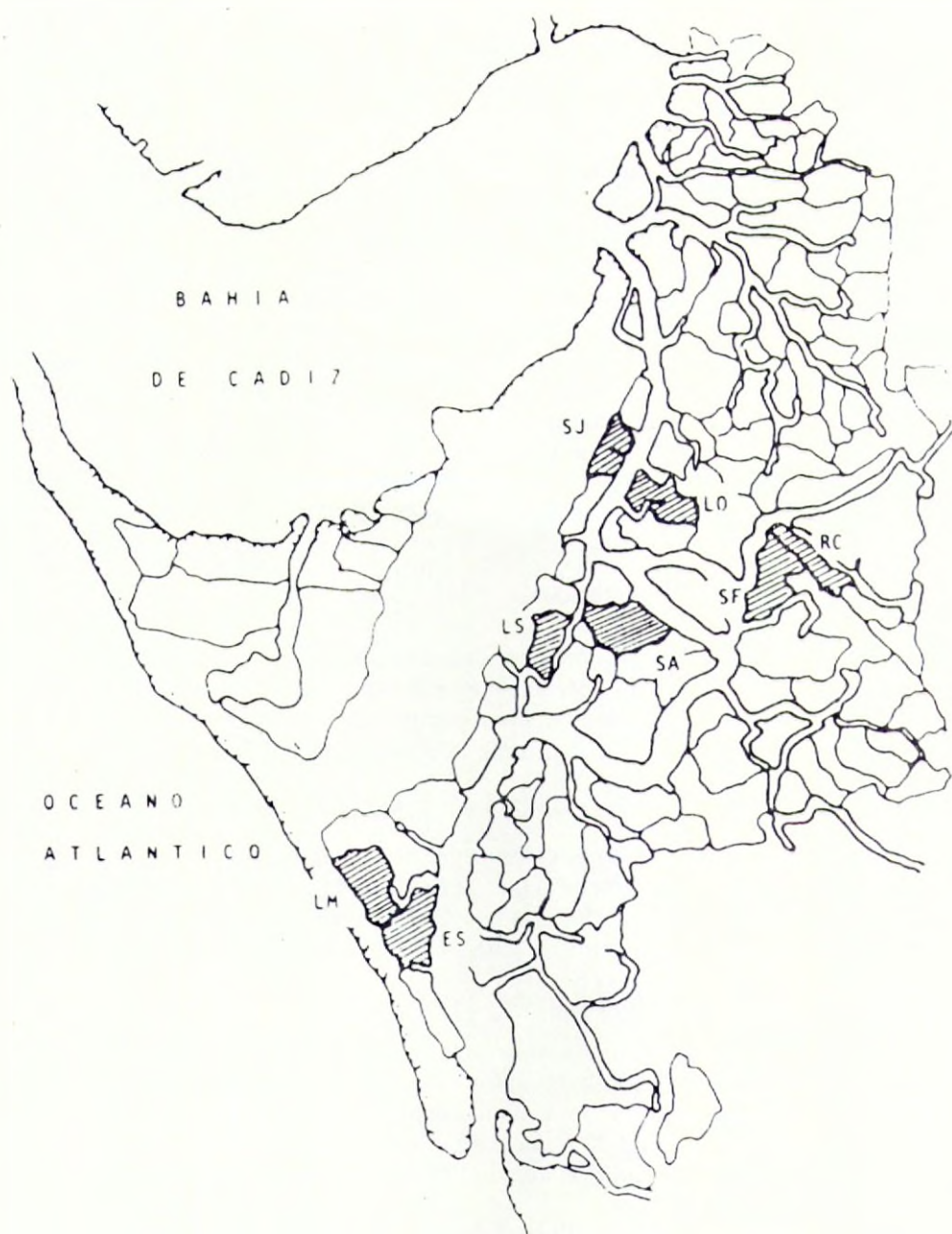


FIG. 1.— Localización de los esteros donde se tomaron las muestras.

fueran diferentes. Las muestras proceden de los 3 cm más superficiales del sedimento, y se tomaron en un lugar de la plataforma de cada estero. La superficie muestreada fue de unos 2 m², con objeto de obtener una muestra de sedimento representativa del lugar estudiado (Frutos y Gómez-Parra, 1984). Los materiales recogidos se homogeneizaron «in situ», tomando una cantidad en torno a los 500 g que fue secada a 105° C en un plazo inferior a las 5 horas. Una vez secas las muestras, se separaron los restos de caparazones de moluscos y algas macroscópicas, se molturaron hasta un tamaño inferior a 200 micras y se conservaron en frascos de polietileno hasta sus análisis.

Los metales se determinaron en los extractos ácidos de las muestras por espectroscopía de absorción atómica, utilizando un equipo Perkin Elmer, modelo 373. Las condiciones analíticas para los diferentes metales han sido similares a las empleadas en un trabajo anterior (Gómez-Parra et al., 1984). Para el análisis de los elementos minoritarios se tuvo en cuenta la influencia de los macrocomponentes de la matriz. Las medidas de carbono y nitrógeno orgánico se realizaron, respectivamente, según Gaudette et al. (1974) y una modificación del método de Kjeldahl (Bremner, 1965).

Métodos de extracción empleados

Se han escogido 7 de los métodos más difundidos en la bibliografía. Se ha procurado que éstos fueran sustancialmente distintos entre sí en cuanto a su eficacia en la extracción de metales, y han comprendido desde un tratamiento en condiciones muy poco energéticas, hasta la disolución total de la muestra.

A.— Extracción con CH₃COOH (25%) / CINH₃OH (1N)

Se ha seguido el método de Cosma et al. (1982). Se tratan unos 5 g de sedimento con 50 ml de solución de ácido acético al 25% y 50 ml de cloruro de hidroxilamonio 1N durante 19 horas a temperatura ambiente, agitando de vez en cuando. La solución se filtra y se diluye a 50 ó 100 ml.

B.— Extracción con ClH (10%)

Se pesa exactamente alrededor de un gramo de 1 g de muestra que se trata con 25 ml de ClH (10%) al baño maría durante 15 minutos. El sedimento se mantiene en suspensión por agitación mecánica. Tras enfriar, se filtra y se lava el sólido residual con unos 20 ml de agua. El filtrado y las aguas de lavado se llevan a 100 ml. El método es el adaptado por Berry Lyons y Gaudette (1979).

C.— Extracción con ClH / NO₃H (3:1)

Se ha empleado una modificación del método descrito por Förstner y Wittmann (1979). Se tratan a temperatura ambiente unos 3 g de muestra con 20 ml de agua regia durante 30 minutos. El filtrado posterior de la digestión se lleva a 100 ml.

D.— Extracción con ClH 6N

Fue descrito por Jackson (1978). Unos 2 g de sedimento se ponen en digestión durante 30 minutos al baño maría con 25 ml de la solución de ácido clorhídrico. Tras enfriar se filtra y se diluye a 100 ml.

E.— Extracción con NO₃H 8M

Dos gramos de muestra se tratan con 25 ml de ácido nítrico 8M. El ataque se realiza en baño de vapor durante 30 minutos, asegurando un buen contacto entre el sedimento y el reactivo. Se filtra en frío y, tras lavar el filtro con el mismo reactivo, se diluye a 100 ml (Cosma et al., 1979).

F.— Extracción con ClH / NO₃H (10:1)

Una muestra entre 2.5 y 4 g se trata durante 30 minutos al baño maría con una mezcla de ClH / NO₃H en proporción 10:1 en volumen. La digestión se realiza en un tubo de centrifuga de unos 50 ml de capacidad, manteniendo el sedimento en suspensión por agitación mecánica. El sedimento se separa de la solución de metales por centrifugación a 300 rpm durante 5 minutos.

Cada muestra se somete a tres extracciones consecutivas efectuándose, tras cada una de ellas, dos lavados con 4-5 ml de ClH 1N. Las soluciones resultantes de todas las digestiones y lavados se llevan a un matraz aforado de 100 ml. Este método es una adaptación de Gómez-Parra et al. (1984) al utilizado por Katz et al. (1977). Los sedimentos se calcinan previamente a 450° C.

G.— Disolución total de las muestras

Se ha empleado una modificación del método de Buckey y Cranston (1970). Se atacan unos 0.75 g de muestra con 9 ml de FH y 1.5 ml de agua regia en una bomba de teflón durante 19 horas a 80° C. Tras enfriar, se añaden 20 ml de agua y 5.4 g de ácido bórico con objeto de favorecer la disolución de los fluoruros metálicos formados durante el proceso. Se agita hasta la disolución total de la muestra y se diluye a 100 ml.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas I a VI se muestran los resultados obtenidos para la concentración de los distintos metales usando los seis métodos de digestión descritos. En las tablas se incluyen igualmente los porcentajes de extracción conseguidos, calculados a través del contenido total de metales de las muestras (método G). Puede observarse que existe una gran dispersión en los resultados obtenidos, sin que se aprecie, incluso para un mismo metal, una eficacia similar de la extracción en los distintos esteros al pasar de un método a otro. De la misma manera, el poder de extracción de un mismo método analítico difiere sensiblemente al aplicarlo a sedimentos de esteros distintos, incluso aunque estos se encuentren muy próximos entre sí.

Tabla I.

Concentraciones de Fe y porcentajes de extracción de los métodos estudiados.

METODO DE EXTRACCION

	A		B		C		D		E		F		G	
	Conc. (%)	% Extr.	Conc. (%)	% Extr.	Conc. (%)	% Extr.	Conc. (%)	% Extr.	Conc. (%)	% Extr.	Conc. (%)	% Extr.	Conc. (%)	% Extr.
Estero														
SJ	0.25	7.3	1.04	30.6	1.21	35.5	1.65	48.4	1.57	46.1	2.31	67.9	3.40	
SF	0.33	9.4	1.17	33.3	1.44	40.8	2.03	57.6	1.70	48.4	2.68	76.1	3.52	
RC	0.32	8.7	1.20	32.9	1.02	28.1	2.32	63.7	1.68	46.1	3.20	87.8	3.65	
LO	0.29	7.9	1.30	35.3	1.11	30.1	1.85	50.1	1.92	52.0	2.40	65.2	3.69	
SA	0.32	9.1	1.03	29.4	1.28	36.7	1.73	49.6	1.75	50.0	2.34	66.9	3.49	
LS	0.27	9.2	0.91	31.0	1.08	36.5	1.45	49.4	1.68	57.0	2.03	69.0	2.94	
ES	0.17	5.0	1.11	31.5	1.26	36.0	1.71	48.6	1.79	51.0	3.36	95.7	3.51	
LM	0.30	8.8	0.97	28.6	1.02	29.9	1.46	42.9	1.48	43.8	2.52	74.2	3.40	

Tabla II

Concentraciones de Mn y porcentajes de extracción de los métodos estudiados.

METODO DE EXTRACCION

	A		B		C		D		E		F		G	
	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.
Estero														
SJ	198	54.7	167	46.1	286	79.0	281	77.6	305	84.2	329	90.9	362	
SF	268	67.2	303	75.9	302	75.7	320	80.2	335	84.0	355	89.0	399	
RC	443	75.5	503	85.7	502	85.5	536	91.3	530	90.3	580	98.9	587	
LO	183	58.6	233	74.7	241	77.2	250	80.1	267	85.6	282	90.4	312	
SA	288	70.6	333	81.6	372	91.2	344	84.3	387	94.8	384	94.1	408	
LS	261	68.0	303	78.9	338	88.0	326	84.9	357	93.0	360	93.8	384	
ES	144	46.2	179	57.4	200	64.1	209	67.0	198	63.5	244	78.2	312	
LM	439	76.1	417	72.3	430	74.5	337	58.4	429	74.4	490	84.9	577	

Tabla III.

Concentraciones de Zn y porcentajes de extracción de los métodos estudiados.

METODO DE EXTRACCION

	A		B		C		D		E		F		G	
	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.
Estero														
SJ	48	28.4	101	59.8	106	62.7	104	61.5	102	60.4	118	69.8	169	
SF	41	27.7	122	82.4	—	—	86	58.1	101	68.2	108	73.0	148	
RC	30	19.1	150	95.5	90	57.3	152	96.8	101	64.3	100	63.7	157	
LO	68	31.8	170	79.4	—	—	127	59.3	109	50.9	210	98.1	214	
SA	56	37.6	116	77.8	85	57.0	93	62.4	85	57.0	123	82.6	149	
LS	36	11.8	101	33.0	76	24.8	84	27.4	101	33.0	198	64.7	306	
ES	24	21.4	84	75.0	62	55.4	80	71.4	93	83.0	81	72.3	112	
LM	51	20.0	98	38.4	102	40.0	124	48.6	83	32.6	124	48.6	255	

Tabla IV

Concentraciones de Cu y porcentajes de extracción de los métodos estudiados.

METODO DE EXTRACCION

	A		B		C		D		E		F		G	
	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.
Estero														
SJ	3	9.4	22	68.8	30	93.8	24	75.0	26	81.2	29	90.6	32	
SF	1	1.3	20	26.7	37	49.3	28	37.3	29	38.7	43	57.3	75	
RC	1	3.0	22	66.7	27	81.8	24	72.7	26	78.8	31	93.9	33	
LO	3	7.9	27	71.0	30	78.9	28	73.7	30	79.0	32	84.2	38	
SA	2	6.4	21	67.7	26	83.9	23	74.2	27	87.1	28	90.3	31	
LS	2	6.9	18	62.1	23	79.3	20	69.0	23	79.3	24	82.8	29	
ES	1	4.8	11	52.4	16	76.2	15	71.4	13	61.9	16	76.2	21	
LM	1	2.9	11	31.4	16	45.7	21	60.0	13	37.1	16	45.7	35	

Tabla V

Concentraciones de Pb y porcentajes de extracciones de los métodos estudiados.

METODO DE EXTRACCION

	A		B		C		D		E		F		G
Estero	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)
SJ	36	34.6	59	56.7	51	49.0	52	50.0	55	52.9	53	51.0	104
SF	18	20.9	38	44.2	33	38.4	37	43.0	35	40.7	36	41.9	86
RC	18	24.3	39	52.7	36	48.6	35	47.3	40	54.0	39	52.7	74
LO	40	38.1	70	66.7	59	56.2	60	57.1	64	61.0	106	100.1	105
SA	29	49.2	49	83.0	40	67.8	40	67.8	50	84.7	43	72.9	59
LS	38	51.4	59	79.7	51	68.9	52	70.3	54	73.0	54	73.0	74
ES	13	29.5	20	45.4	23	52.3	22	50.0	25	56.8	25	56.8	44
LM	18	31.0	29	50.0	26	44.8	59	101.7	29	50.0	30	51.7	58

Tabla VI

Concentraciones de Cd y porcentajes de extracción de los métodos estudiados.

METODO DE EXTRACCION

	A		B		C		D		E		F		G
Estero	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)	% Extr.	Conc. (ppm)
SJ	0.28	12.5	2.06	92.0	1.41	63.0	1.48	66.1	1.38	61.6	1.84	82.1	2.24
SF	n.d.	—	1.67	86.5	1.18	61.4	1.28	66.3	1.55	80.3	1.52	78.8	1.93
RC	n.d.	—	1.70	62.7	1.18	43.5	1.38	50.9	1.72	63.5	2.04	75.3	2.71
LO	0.35	14.6	2.77	115.4	1.64	68.3	1.21	50.4	1.37	57.1	1.66	69.2	2.40
SA	0.21	10.1	1.35	64.9	1.66	79.8	1.03	49.5	1.73	83.2	1.64	78.8	2.08
LS	n.d.	—	2.06	94.9	1.83	84.3	1.47	67.7	2.06	94.9	1.83	84.3	2.17
ES	n.d.	—	n.d.	—	0.95	96.9	0.68	69.4	1.04	106.1	0.88	89.8	0.98
LM	n.d.	—	0.67	35.3	1.18	62.1	1.90	100.0	1.88	99.0	1.64	86.3	1.90

Con independencia del método de digestión utilizado, las concentraciones más bajas de metales se han encontrado en los esteros denominados LM y ES, situados al sur del caño de Sancti Petri, muy próximos al cordón litoral que delimita el área de marismas de la Bahía de Cádiz. En ellos los efectos de los vertidos residuales de las ciudades próximas son muy reducidos (Flores et al., 1978; Sales et al., 1983) y, por otra parte, la granulometría de sus fondos es ligeramente mayor (Establier et al., 1984) lo que condiciona notablemente su capacidad para fijar metales (Halcrow et al., 1973; Lyons y Gaudette, 1979; Gómez-Parra et al., 1984).

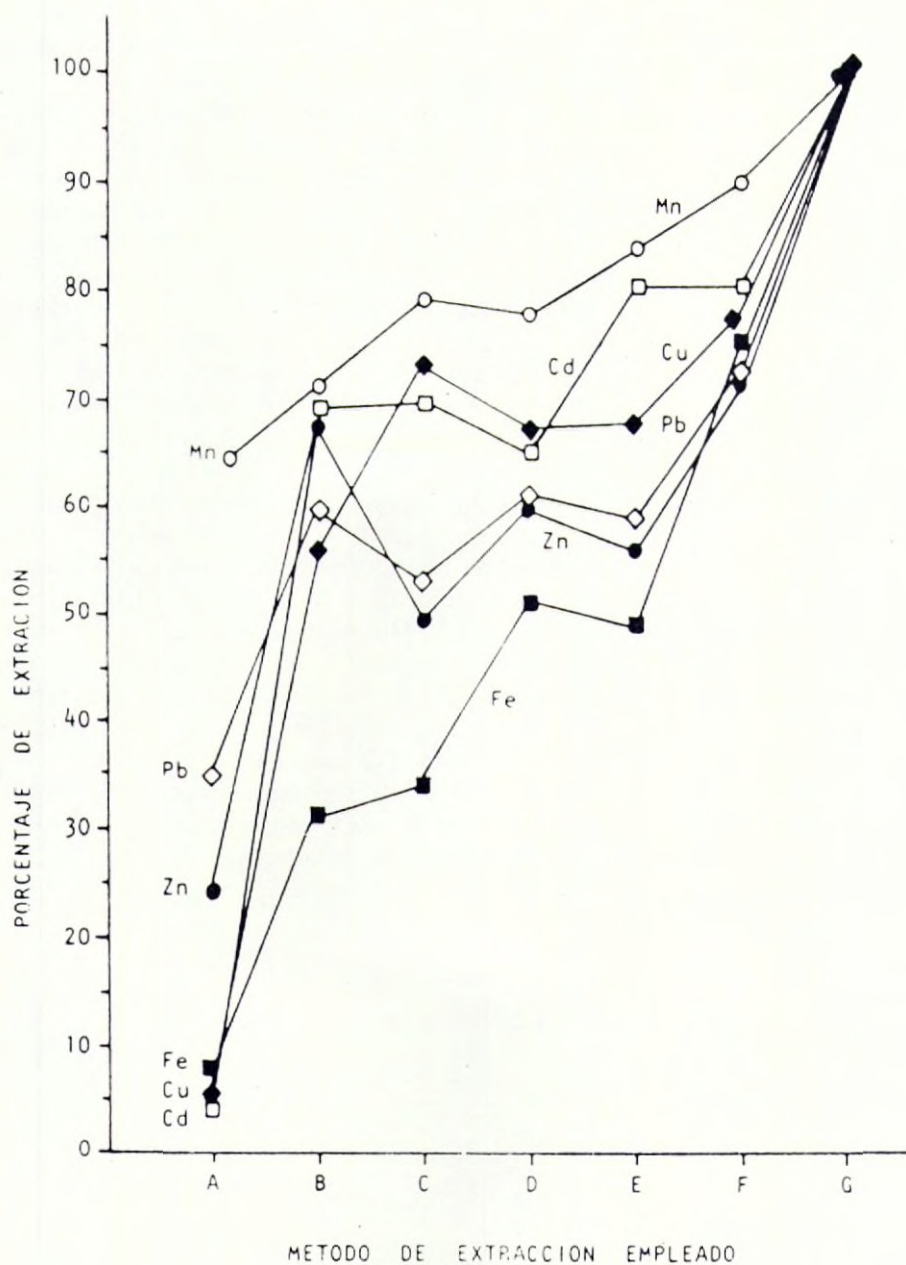


FIG. 2.— Valores promedio de extracción de los distintos métodos ensayados.

En la figura 2 se han representado los valores promedios de extracción obtenidos para cada metal en todos los esteros en función del método de tratamiento empleado. Puede verse que el Mn es el elemento para el que existe una menor variación entre las concentraciones medidas tras cualquiera de los tratamientos a los que fueron sometidas las muestras. Por el contrario, el Fe y el Zn son los que exhiben unas mayores variaciones. El resto de los metales presentan unos porcentajes medios de extracción muy diferentes, y su comportamiento frente a los distintos tratamientos es distinto. Estos resultados coinciden sólo en parte por los obtenidos por Van Valin y Morse (1982) en un trabajo similar a éste. Las discrepancias encontradas deben imputarse al hecho de que los sedimentos estudiados en ambos trabajos son sustancialmente distintos en lo que respecta a su procedencia, litoral u oceánica, y a su granulometría.

En general, si se considera un porcentaje promedio de extracción para los seis metales en todos los lugares muestreados, la eficacia de extracción aumenta con el tipo de tratamiento de la forma:

$$A < B \approx C < D < E < F$$

La extracción con $\text{ClH} / \text{NO}_3\text{H}$ (10:1), además de rendir una concentración más elevada de metales, es el que presenta una menor dispersión en los resultados que se obtienen tras el tratamiento de diferentes alícuotas de una misma muestra. En un estudio anterior se definió este método tras una revisión del empleado por Katz et al. (1977), que empleaba el mismo agente de extracción. En general, la concentración de metal obtenida depende de los siguientes factores: a) la naturaleza del metal y su concentración total en el sedimento, b) el número de extracciones consecutivas realizadas (a partir de 3 la cantidad de metales extraída deja de ser significativa), c) la cantidad de sedimento que se pone en digestión y la relación entre el peso de sedimento y el volumen de agente de extracción, y d) otras variables experimentales como son la temperatura, duración del tratamiento y la agitación a que se someten las muestras.

Tabla VII

Valores de la concentración de los metales analizados tras la extracción con el método F de distintas cantidades de sedimento.

peso de sed. (g)	Fe (%)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
0.5	2.51	160	115	21	n.d.	n.d.
1.0	2.41	160	110	21	n.d.	n.d.
2.0	2.36	162	112	15	37	n.d.
3.0	2.47	147	96	16	30	1.05
4.0	1.98	139	87	9	32	1.13

El peso de sedimento a tratar tiene una especial importancia en lo que respecta a la posibilidad de analizar posteriormente las muestras atomizándolas con llama (elementos minoritarios) o a la magnitud de las diluciones a realizar en los extractos para trabajar dentro del rango de concentraciones en que es válida

la ley de Lambert-Beer (elementos mayoritarios). En la tabla VII se muestran los resultados obtenidos para la concentración de los metales estudiados, tras tratar diferentes cantidades de una misma muestra de sedimento. Las concentraciones consignadas son, en todos los casos, los valores medios correspondientes a la digestión de 5 alicutas. De la tabla se desprende la conveniencia de elegir el peso de sedimento a extraer en función del metal que se desea analizar.

Por otra parte, se ha encontrado que, con independencia de la manera en que se realiza la digestión de las muestras, existe para los 8 esteros muestreados importantes diferencias en la dispersión que presentan los valores de la concentración de los metales que se han determinado. En la tabla VIII se muestra para éstos algunos datos estadísticos relativos a la variabilidad de los valores obtenidos. Puede observarse que para todos los métodos de extracción el Fe y el Mn son los que presentan unos coeficientes de variación más pequeños, mientras que las mayores diferencias en la concentración a lo largo de la zona de esteros se ha obtenido para el Cu, Pb y Cd. Si se admite que el tipo de interacción que se establece entre el metal y el sedimento, que se evalúa a través de un determinado agente de extracción, viene condicionado por su origen —natural o antropogénico— y que no existe una distribución homogénea de los focos de contaminación en la zona, una mayor variabilidad en los porcentajes de extracción obtenidos para un metal dado en sedimentos procedentes de distintos lugares sugiere que el origen de ese metal está motivado fundamentalmente por procesos de contaminación. Esto concuerda con lo expuesto en un trabajo anterior (Establier et al., 1985) en el que se encontró un notable enriquecimiento de Cu, Pb y Cd en los sedimentos superficiales de la Bahía de Cádiz en relación a los valores en capas más profundas, que accedieron al medio en épocas en que los vertidos urbanos e industriales eran muy poco importantes.

En lo que respecta al Zn, la variabilidad que presenta su concentración en los sedimentos de esta zona ha sido señalada en un trabajo anterior (Gómez-Parra et al., 1984) y puede relacionarse con el complejo comportamiento geoquímico de este metal en las zonas litorales (Berry Lyons Fitzgerald, 1980; Ward y Young, 1981; Taylor, 1976).

CONSIDERACIONES FINALES

De los resultados obtenidos, así como de la información bibliográfica existente sobre el tema, puede concluirse que la naturaleza física del sedimento condiciona en gran medida la capacidad de extracción de metales pesados de los métodos de digestión utilizados. Una disminución en la granulometría de la matriz mineral parece aumentar de una manera generalizada, además de la cuantía en que son acumulados, la capacidad de retención de metales por el sedimento.

Para sedimentos de características similares a los de la zona estudiada, el método que presenta una mayor eficacia en cuanto a los porcentajes de extracción de metales, de entre los estudiados, consiste en un tratamiento de la muestra con $\text{ClH} / \text{NO}_3\text{H}$ en proporción 10 a 1 bajo las condiciones analíticas que se han especificado.

Tabla VIII

Valores medios, desviación estándar y coeficiente de variación de los porcentajes de extracción de los métodos estudiados.

METODO DE EXTRACCION

METAL		A	B	C	D	E	F
Fe	\bar{X} (%)	8.2	31.6	34.2	51.3	49.3	75.4
	σ	1.4	2.1	4.1	6.0	3.9	10.2
	C.V. (%)	16.9	6.6	11.9	11.7	7.9	13.6
Mn	\bar{X} (%)	64.6	71.6	79.4	78.0	83.7	90.0
	σ	9.9	12.4	8.2	9.9	9.7	5.9
	C.V. (%)	15.3	17.3	10.3	12.7	11.6	6.5
Zn	\bar{X} (%)	24.7	67.7	49.6	60.7	56.2	71.6
	σ	7.7	20.6	13.1	18.3	16.1	13.5
	C.V. (%)	31.0	30.5	26.4	30.2	28.6	18.9
Cu	\bar{X} (%)	5.3	55.8	73.6	66.7	67.9	77.6
	σ	2.6	16.4	15.9	12.0	18.6	16.2
	C.V. (%)	49.0	29.4	21.6	17.9	27.3	20.9
Pb	\bar{X} (%)	34.9	59.8	53.3	60.9	59.1	62.6
	σ	10.2	14.1	10.0	17.9	13.0	17.7
	C.V. (%)	29.3	23.6	18.8	29.4	21.9	28.2
Cd	\bar{X} (%)	4.6	69.3	69.9	65.0	80.7	80.6
	σ	6.1	34.9	15.5	15.4	17.4	6.1
	C.V. (%)	131.2	50.3	22.2	23.7	21.5	7.6

Se ha comprobado la escasa selectividad de la mayoría de los métodos de digestión comunmente empleados en la bibliografía para la extracción de metales pesados en el sedimento. Por otra parte, existe también una notable influencia de la reproductibilidad de las condiciones en que se efectúa la digestión de las muestras en los valores de la concentración de metales que se obtienen. Para el método señalado con anterioridad como el que presenta una mayor eficacia de extracción, el coeficiente de variación de los resultados obtenidos para 10 tratamientos de una misma muestra se cifra en torno al 11% como promedio para los seis metales estudiados.

Finalmente, y como una conclusión general, se desprende de este trabajo la conveniencia de realizar, con anterioridad al estudio de la distribución de metales pesados en una zona costera concreta, un análisis comparativo de los posibles métodos de extracción a emplear con objeto de seleccionar los más adecuados a cada caso.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BERRY LYONS, WM. y GAUDETTE, H.E. (1979) Sediment geochemistry of Jeffreys Basin, Gulf of Maine, inferred transport of trace metals. *Oceanológica Acta*, 2:477-481.
- BERRY LYONS, WM. y FITZGERALD, WM. F. (1980) Trace metals fluxes to near shore Long Island Sound sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 11:157-161.
- BREMNER, J.M. (1965). Total Nitrogen. En: *Methods of Soil Analysis* (Ed. C.A. Black). Amer. Soc. of Agron., Madison.
- BUCKLEY, D.E. y CRANSTON, R.E. (1971) Atomic absorption analysis of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate. *Chem. Geol.*, 7:273-284.
- COSMA, B., DRAGO, M., PICAZZO, M., SCARPONI, G. y TUCCI, S. (1979) Heavy metals in Ligurian Sea sediments: distribution of Cr, Cu, Ni y Mn in superficial sediments. *Mar. Chem.*, 8:125-142.
- COSMA, B., FRACHE, R., BAFFI, F. y DADONE, A. (1982) Trace metals in Sediments from the Ligurian Coast, Italy. *Mar. Pollut. Bull.*, 13:127-132.
- ESTABLER, R., BLASCO, J., GOMEZ, A. y ESCOLAR, D. (1984) Materia orgánica en los sedimentos de la Bahía de Cádiz y sus zonas de marismas y salinas. *Inv. Pesq.*, 48:285-301.
- ESTABLER, R. GOMEZ-PARRA, A. y BLASCO, J. (1985) Superficial accumulation of Heavy Metals in near shore marine sediments: an objective index of environmental pollution. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35:348-353.
- FLORES, V., GOMEZ A., GALAN, M. y SALES, D. (1978) Contaminación de las aguas de la Bahía de Cádiz. I. Estudio del caño de Sancti Petri. *Ing. Qui.*, n.º 123:71-76.
- FÖRSTNER, U. y WITTMANN, G.T.W. (1979) Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin, 350 pp.
- FRUTOS, M.D. y GOMEZ-PARRA, A. (1984) Análisis de datos en Oceanografía: Importancia del sistema de toma de muestras y de la elección de los métodos analíticos en el estudio de los sedimentos marinos. *Actas III Seminario de Química Marina*, Com. n.º 1.3. Eds. Caja de Ahorros de Cádiz.
- GAUDETTE, H.E., FLIGHT, W.R., TONER, L. y FOLGER, D.W. (1974) An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sediment. Petrol.*, 44:249-253.
- GOMEZ, A. (1983) Determinación de los niveles de contaminación por metales pesados y su evolución estacional en los sedimentos de la Bahía de Cádiz y sus zonas de esteros y marismas. Tesis Doctoral, Univ. de Cádiz, 382 pp.
- GOMEZ-PARRA, A., ESTABLER, R. y BLASCO, J. (1984) Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales de los caños de alimentación de esteros de la Bahía de Cádiz. *Inf. Tec. Inst. Inv. Pesq.*, n.º 120, 20 pp.
- GOMEZ-PARRA, A., ESTABLER, R. y ESCOLAR, D. (1984) Heavy metals in recent sediments from the Bay of Cadiz, Spain. *Mar. Pollut. Bull.*, 15:307-310.
- HALCROW, W. MACKAY, D.W. y THORTON, I. (1973) The distribution of trace metals and fauna in the Firth of Clyde in relation to dispersal of sewage sludge. *J. Mar. Biol. Assoc.*, 53:721-739.
- JACKSON, T.A. (1978) The biochemistry of heavy metals in polluted lakes and streams at Flin Flon, Canada, and a proposed method for limiting heavy metals pollution of natural waters. *Environ. Geol.*, 2:173-189.

- KATZ, B.M., KRIZED, R.J. y HUMMEL, P.I. (1977) Composition of polluted bottom sediments in Great Lakes harbors. En: Chemistry of marine sediments, Ann Arbor Science, Michigan, pp: 111-123.
- KATZ, A. y KAPLAN, I.R. (1981) *Mar. Chem.* 10:261-299.
- SALES, D., GOMEZ, A. y CANTERO, D. (1983) Incidence of urban sewage disposal in the salt-ponds areas of the south of the Bay of Cadiz. *Mar. Pollut. Bull.* 14:447-452.
- TAYLOR, D. (1976) Distribution of heavy metals in the sediments of an unpolluted estarine environment. *Sci. Total Environ.*, 6:259-264.
- TUREKIAN, K.K. (1977) The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41:1139-1144.
- VAN VALIN, R. y MORSE, J.W. (1982) An investigation of methods commonly used for the selective removal and characterization of trace metals in sediments. *Mar. Chem.*, 11:535-564.
- WARD, T.J. y YOUNG, P.C. (1981) Trace metals contamination of Shallow marine sediments near a lead smelter, Spencer Gulf, South Australia. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 32:45-56.

ESTUDIO ZONAL DE LIPIDOS EN LA ALBACORA

(*THUNNUS ALALUNGA*)

I. Indices de Calidad y Acidos Grasos Totales.

J. M. Gallardo y S.P. Aubourg
Instituto de Investigaciones Pesqueras
de Vigo. C.S.I.C.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio comparativo de índices elementales y de ácidos grasos totales de las tres zonas distintas del músculo de la Albacora, citadas en la bibliografía comercial con los nombres de Tronco, Tarantelo y Ventresca.

Dentro de los índices elementales se han estudiado los contenidos en grasa, índices de iodo y peróxidos, y el contenido en ácidos grasos libres.

En el estudio de ácidos grasos totales se destaca la importancia de la alta proporción de ácidos grasos poliinsaturados y monoinsaturados.

SUMMARY

In the present work a comparative study of quality indexes and total fatty acids of the three zones of the Albacore muscle is done. These zones are mentioned in the commercial literatura with the names back muscle, ventral muscle and belly flop muscle.

Between the quality indexes, fatty content, iodine and peroxide values and free fatty acids content are studied.

In the analysis of the total fatty acids it has been found a great proportion of the poliunsaturated and monounsaturated fatty acids.

INTRODUCCION

Con el presente trabajo se inicia un estudio comparativo de los lípidos de tres zonas distintas del músculo de la albacora, citadas en la bibliografía comercial con los nombres de Tronco, Tarantelo y Ventresca y que se muestran en la figura 1.

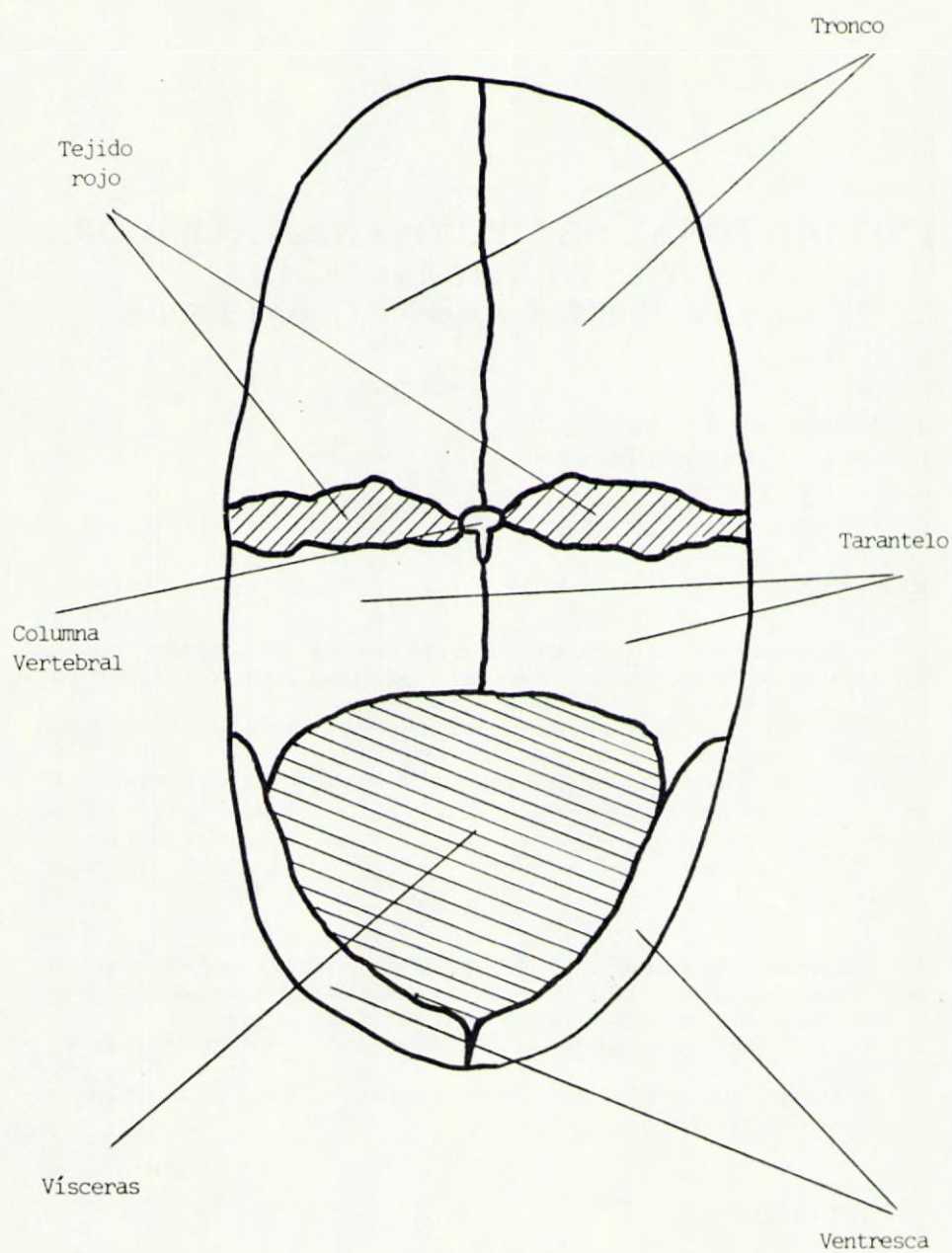


FIG. 1.— Corte transversal de la Albacora.

Dentro del estudio de la alimentación humana, los lípidos como constituyentes de la materia química, poseen un papel muy importante debido a su susceptibilidad a la oxidación y posterior interacción con las proteínas, originando así un descenso en el contenido nutritivo (1).

Dentro de este marco, han cobrado interés los lípidos marinos, por su capacidad de disminuir los niveles de colesterol en el plasma, debido principalmente a su abundancia en ácidos grasos poliinsaturados (2).

Todo esto junto a la escasa información bibliográfica sobre composición lipídica en especies españolas, ha motivado el presente estudio.

MÉTODOS DE TRABAJO

Los lípidos se extraen del músculo mediante una mezcla cloroformo-metanol-agua siguiendo el método de Bligh y Dyer (3). Una vez extraídos, se guardan los extractos en el congelador disueltos en cloroformo y con una pequeña cantidad de propilgalato como antioxidante para evitar los efectos de oxidación (4).

El contenido total de lípidos extraídos se obtiene llevando a peso constante una alícuota siguiendo el método de Damberg (5).

Para la medida de los índices de Iodo y Peróxidos se utilizan los micrométodos de Gorbach.

Los ácidos grasos libres se analizan mediante el método de Lowry (6) basado en la formación de un complejo con acetato de cobrepíridina, directamente del extracto lipídico.

Los ácidos grasos totales se obtienen por saponificación, según Pastoriza y otros (7). Posteriormente se metilan por el método de Metcalfe (8), observándose por cromatografía en capa fina (c.c.f.) su total conversión en ésteres metílicos.

Los ésteres metílicos se analizan por cromatografía gas-líquido en un Perkin-Elmer 8310B, con una columna SP2330 sobre cromosorb W-HP de 100-120 mallas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la tabla 1 se muestran los distintos valores encontrados en los índices de calidad para cada una de las zonas consideradas.

TABLA 1

	% lípidos	I.I	I.P.	% Ácidos grasos libres
Tronco	5,82	142,47	8,00	4,31
Tarantelo	4,32	157,61	7,66	6,31
Ventresca	18,54	141,68	10,32	1,96

En la tabla 2 se muestran los ácidos grasos constituyentes de los lípidos que poseen un porcentaje superior a 0,5.

TABLA 2

Acido graso	Tronco	Porcentaje Tarantelo	Ventresca
14:0	3,69	3,91	3,45
16:0	19,06	19,12	18,87
17:0	2,22	2,09	1,70
18:0	6,05	6,32	5,98
14:1	1,53	1,94	1,75
16:1	5,89	5,89	8,60
17:1	0,85	1,38	1,31
18:1	18,87	18,42	17,93
20:1	2,98	2,80	3,41
22:1	2,83	2,79	3,08
24:1	0,76	0,78	0,79
18:2	2,14	2,03	2,14
20:2	0,98	0,86	1,19
20:4	1,24	1,10	1,24
22:4	0,76	0,79	0,58
20:5	5,53	5,20	6,05
22:5	1,43	1,32	1,26
22:6	20,59	20,78	17,68

En la tabla 3 se muestra una comparación de clases de ácidos grasos en función de su insaturación.

TABLA 3

	Tronco	Tarantelo	Ventresca
% saturados	31,02	31,44	31,90
% monoinsaturados	33,71	34,00	36,87
% poliinsaturados	32,67	32,08	30,14

INTERPRETACION Y DISCUSION

El alto contenido lipídico de la Ventresca frente a las otras dos zonas, hace suponer que dicha zona se utilice a modo de reserva energética en forma lipídica. De los índices de iodo se deduce una cantidad ligeramente superior de insaturación en los ácidos grasos del Tarantelo.

Los valores de los índices de peróxidos indican que durante el almacenamiento del pescado congelado, se desarrolló una cierta cantidad de peróxidos.

El porcentaje en ácidos grasos libres es una medida de la acidez existente en cada una de las zonas, así como del grado de hidrólisis de los lípidos, observándose una menor proporción en la ventresca.

Del análisis de la tabla 2, se observa una gran similitud en la composición a nivel de ácidos grasos entre las tres zonas. Es de destacar el alto contenido en los ácidos grasos poliinsaturados $C_{20:5}$ Y $C_{22:6}$, que son muy efectivos en la disminución de niveles de colesterol en el plasma (2).

En la tabla 3 se han dividido los ácidos grasos en tres grupos en función de su insaturación, observándose muy ligeras variaciones entre las tres zonas. Únicamente cabe resaltar para la Ventresca, una ligeramente menor cantidad de ácidos grasos poliinsaturados frente a su ligeramente mayor cantidad de ácidos grasos monoinsaturados.

Podemos observar que las tres zonas cumplen con bastante aproximación la relación 1:1:1 entre los tres grupos de ácidos grasos, recomendada por la FAO/OMS (1977).

BIBLIOGRAFIA

- (1) POKORNY, Y. (1977) Interaction of oxidized lipids with protein. *Riv. Ital. delle Sost. Grasse*, 54: 389.
- (2) STANSBY, M. (1973). Polyunsaturated and fat in fish flesh. *J. Amer. Dietet Assoc.*, 63: 625.
- (3) BLIGH, E. y W. DYER (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canad. J. Bioch. and Physiol.*, 8: 911.
- (4) KAITARANTE, J. y R. ACKMAN (1981) Total lipids and lipid classes of fish roe. *Comp. Biochem. Physiol.* 69B: 725.
- (5) DAMBERG, N. (1959) Extractives of fish muscle. *J. Fish. Res. Bol. Canada* 16: 63.
- (6) LOWRY, R. y I. TINSLEY (1975). Rapid colorimetric determination of free fatty acids. *J.A.O.C.S.*, 53: 470.
- (7) PASTORIZA, L.; J.M. GALLARDO; J.M. Franco; G. Sampedro (1980). Acidos grasos de la vieira. *Invest. Pesq.*, 44: 505.
- (8) METCALFE, L.; A. SCHMITZ; J. PELKA (1966). Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for G.L.C. analysis. *Anal. Chem.* 38: 514.

ESTUDIO ZONAL DE LIPIDOS EN LA ALBACORA (*THUNNUS ALALUNGA*)

II. Fracción insaponificable.

S.P. Aubourg y J. M. Gallardo

Instituto de Investigaciones Pesqueras
de Vigo. C.S.I.C.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio químico comparativo de los esteroides correspondientes a las tres zonas distintas del músculo de la albacora, mencionados en la bibliografía comercial con los nombres de tronco, tarantelo y ventresca.

Se aplica un método de análisis cuantitativo del total de esteroides, basado en la reacción de Liebermann-Buschardt.

Mediante un análisis por cromatografía gas-líquido, se observa que el colesterol es el esteroide mayoritario, siendo secundario el 24-metiléncolesterol.

SUMMARY

In the present work, a comparative study of sterols corresponding to the three different zones of the albacore muscle mentioned in the commercial literature is done. The name of these zones are back muscle, ventral muscle and belly flap muscle.

An analysis method for the total sterol content based in the Liebermann-Buchardt reaction is done.

With the Gas Chromatography analysis it has been shown that cholesterol is the most important sterol, being secondary importance the 24-metilen-cholesterol.

INTRODUCCION

Los esteroides son un grupo de sustancias incluidas en los esteroides, que están ampliamente distribuidos en los animales y vegetales.

Su presencia es de una gran importancia debido al papel que tienen en la cadena alimentaria; actúan no sólo como precursores biosintéticos inmediatos para todas las hormonas, sino que ellos mismos tienen también actividad hormonal (1).

El interés por el conocimiento de los esteroides y de su metabolismo en productos marinos se ha ido incrementando en los últimos años, aunque no hay todavía una explicación sobre el origen biosintético de algunos de ellos.

La importancia de la citada especie viene dada por la poca información bibliográfica existente, son escasos los estudios de este tipo en España y, por otra parte su utilización en la industria de Conservas de Pescado.

Conviene resaltar que la fabricación de conservas, conlleva una serie de operaciones tecnológicas en las que está involucrado el calor, que puede dar lugar a una serie de modificaciones en los constituyentes químicos mayoritarios, de manera especial en los lípidos y a interacciones con otros componentes como proteínas y carbohidratos.

Pero antes de abordar un estudio sobre las modificaciones de constituyentes y sus posibles interacciones, es previo realizar un estudio químico del material lipídico, centrándonos en este estudio preliminar en el material insaponificable, en las zonas indicadas, tal y como se muestra en la fig. 1.

MÉTODOS DE TRABAJO

Los lípidos se extraen mediante una mezcla cloroformo-metanol-agua, siguiendo el método de Bligh y Dyer (2). Una vez extraídos se guardan los extractos en el congelador, disueltos en cloroformo y con una pequeña cantidad de galato propílico como antioxidante, para evitar los efectos de oxidación (3).

El contenido total de lípidos extraídos se obtiene llevando a peso constante una alícuota, de acuerdo con el método de Damberg (4).

La fracción insaponificable se obtiene por saponificación, de acuerdo con el método empleado por Pastoriza y otros (5); purificándose la fracción de esteroides por cromatografía de columna, utilizando sílica gel empleando la metodología de Takano y otros (6).

Para la acetilación de los esteroides se toman 10 mg y se disuelven en 2 ml de piridina, se añaden 0,5 ml de anhídrido acético y se refluje durante hora y media. La conversión de los esteroides en acetatos se comprobó por cromatografía en capa fina (c.c.f.).

Los acetatos de esteroides se determinan por cromatografía gas-líquido en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5750, empleando una columna de SE-30-3% sobre Cromosorb WHP 8-100 mallas.

El análisis cuantitativo de esteroides sobre el extracto lipídico total se realizó según el método de Huang (7), que es una aplicación de la reacción de Liebermann-Buchardt.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la tabla 1 se muestran los tantos por ciento de los dos esteroides mayoritarios encontrados en cada una de las tres zonas.

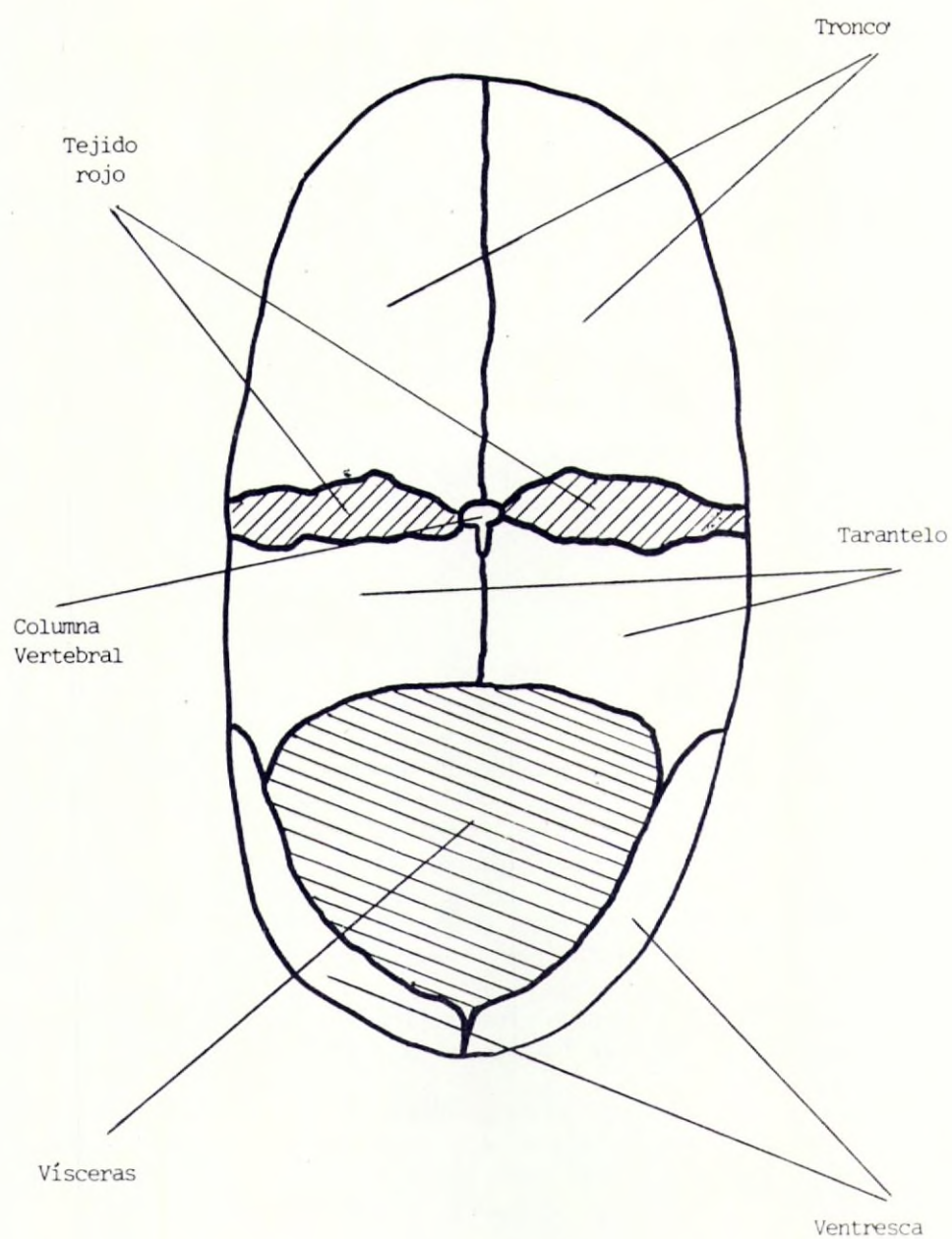


FIG. 1.— Corte transversal de la Albacora.

TABLA 1

Esteroles	% Tronco	% Tarantelo	% Ventresca
Colesterol	97,97	98,32	97,94
24-metilén-colesterol	1,11	0,79	1,32

En la tabla 2 se muestran los tantos por ciento de los esteroides obtenidos por el método de Huang en los extractos lipídicos.

TABLA 2

Muestra	% Esteroides
Tronco	0,87
Tarantelo	1,07
Ventresca	0,40

INTERPRETACION Y DISCUSION

En la tabla 1 se muestran los tantos por ciento de los dos esteroides mayoritarios en cada una de las tres zonas. Se concluye que el colesterol es el producto mayoritario y que el 24-metilén-colesterol se encuentra en pequeñas cantidades y variables dependiendo de la zona.

Es de resaltar la ausencia de otros tipos de esteroides, que si están presentes en cantidades considerables en animales marinos inferiores tales como la vieira, almeja, mejillón y berberecho.

En orden a conocer el tanto por ciento que representan el total de los esteroides dentro del grupo de lípidos, se empleó la reacción de Liebermann-Buchardt para poner a punto un método espectrofotométrico; los resultados muestran variaciones de unas zonas a otras, observándose una disminución clara en la ventresca.

Los resultados obtenidos permitirán abordar algunos problemas relacionados con el deterioro de la calidad de los productos marinos, cuando se les somete a procesos tecnológicos como congelación y enlatado.

BIBLIOGRAFIA

- (1).— KANAZAWA, A. y S. TESHIMO (1971). In vivo conversion of cholesterol to steroid hormones in the spiny lobster, *Panulirus japonica*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 27: 891.
- (2).— BLIGH, E. y W. DYER (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canada. J. Bioch. and physiol.*, 8: 911.
- (3).— KAITARANTE, J. y R. ACKMAN (1981). Total lipids and lipid classes of fish roe. *Comp. Biochem. Physiol.*, 69B: 725.
- (4).— DAMBERG, N. (1959). Extractives of fish muscle. *J. Fish. Res. Bd Canada*, 16: 63.
- (5).— PASTORIZA, L.; J. M. GALLARDO; P. GONZALEZ; J. M. FRANCO y G. SAMPE-DRO (1980). Esteroles en la vieira, almeja, berberecho y mejillón de la ría de Arosa. *Inv. pesq.*, 45: 33.
- (6).— TAKANO, K; S. MATSUMOTO y O. TETSUJIRO (1981). Unsaponifiable components of Pond Snail Meat. *Lebensm.—wiss. und Technol.*, 14: 35.
- (7).— HUANG T.; C. CHEN; W. VERNA y A. RAFTERY (1961). A stable reagent for the Liebermann-Buchard reaction. *Anal. Chem.*, 33: 1405.

FOSFATASAS EN EL ESTOMAGO Y BAZO DE LA DORADA, *SPARUS AURATA*, L.

J. Blasco Moreno, M.^a C. Sarasquete
Reiriz, R. Establier Torregrosa
y M. Gutiérrez Rodríguez
Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía
(C.S.I.C.) (Cádiz).

RESUMEN

Se han estudiado las fosfatasas alcalina (E.C.3.1.3.1) y ácida (E.C.3.1.3.2) en el estómago y bazo de la dorada, *Sparus aurata*, L.; habiéndose determinado el pH y la temperatura óptima, así como la influencia que el volumen de extracto y el tiempo de incubación ejercen sobre estas enzimas. Los valores de las fosfatasas ácida total y alcalina en el bazo son superiores a los de otros órganos de esta misma especie (intestino, hígado, ciegos pilóricos, riñón y estómago).

SUMMARY

The alkaline (E.C.3.1.3.1) and acid (E.C.3.1.3.2) phosphatases of stomach and spleen of seabream, *Sparus aurata*, L. were studied; the optimal pH and temperature were measured anyway influence of extract volume and incubation time for this enzymes. The values of acid and alkaline phosphatases in the spleen are higher than the others organs of seabream (intestine, liver, caeca pyloric, kidney and stomach).

INTRODUCCION

Las fosfatasas son enzimas de gran importancia ya que son capaces de hidrolizar los ésteres fosfóricos o de transferir fosfatos de un grupo orgánico a otro. Las fosfomonoesterasas hidrolizan monoésteres del ácido fosfórico, y se clasifican como fosfatasas ácidas (E.C.3.1.3.2) y como fosfatasas alcalinas (E.C.3.1.3.1), en función del pH a que presentan su mayor actividad. Si bien existen otras fosfatasas capaces de hidrolizar otros compuestos con grupos fosfóricos, el término fosfatasas sólo se aplica a las fosfomonoesterasas.

La bibliografía sobre las fosfatasas ácida y alcalina en diversos órganos y tejidos, tanto desde el punto de vista bioquímico, tendentes a determinar las características fisicoquímicas : cinética, sustratos específicos, etc., como desde el punto de vista histoquímico son abundantes, debido a la importancia de estas enzimas en una gran cantidad de procesos fisiológicos como: absorción, secreción, osificación, etc. (1). Al mismo tiempo estas actividades pueden ser alteradas en procesos patológicos.

Pese a lo anteriormente expuesto las referencias bibliográficas sobre las fosfatasas en la dorada, *Sparus aurata*, L., son escasas, conociendo sólo los trabajos (2) (3) sobre la actividad fosfatásica en distintos órganos (riñón, intestino, hígado y ciegos pilóricos). Por todo ello hemos considerado de interés abordar el estudio de la influencia que las distintas características fisicoquímicas (pH, temperatura, tiempo de incubación, volumen de extracto) ejercen sobre las actividades fosfatásica ácida y alcalina en el estómago y el bazo.

MATERIAL Y METODOS

Los ejemplares de dorada utilizados en estos estudios fueron capturados en esteros de diferentes salinas de Cádiz. Los individuos tenían una talla comprendida entre 23,5 y 25,5 cm. y un peso entre 270 y 278 g.

La extracción de las enzimas se ha efectuado triturando los tejidos de varios ejemplares con polvo de vidrio y mezclando con agua bidestilada en la proporción 1:10, manteniendo la mezcla durante 15 horas a 4° C. Después se centrifugó a 4.000 r.p.m. durante 5 minutos, diluyendo el sobrenadante hasta obtener una relación tejido: agua 1:10 a 1:25 para las fosfatasas del estómago y entre 1:75 a 1:250 para las del bazo.

Para determinar la actividad fosfatásica se ha empleado como sustrato el 4-nitrofenilfosfato sal disódica, el cual al ser atacado por las fosfatasas deja en libertad el 4-nitrofenol que se mide a 405 nm. Los tampones empleados han sido cítrico-citrato M/10 para la zona ácida y el de glicina-NaOH para la zona alcalina (4). Los volúmenes y concentraciones de sustrato, tampón y extracto utilizado en los ensayos han sido: 0,1 ml de solución al 2,04% de 4-nitrofenilfosfato, 1,0 ml de tampón y 0,1 ml de extracto. En el caso de las determinaciones de las fosfatasas ácida sensible al tartrato, se adicionó también 0,1 ml de solución 0,2 M de tartrato potásico. Las incubaciones se han efectuado en general a 37° C. Una vez finalizada la misma se añade a cada tubo 10 ml de solución 0,1 N NaOH y se mide en cubetas de 1 cm, a una longitud de 405 nm.

RESULTADOS Y DISCUSION

— Efecto del pH.

En las figuras 1 y 2 se han representado gráficamente las cantidades de 4-nitrofenol liberado por gramo de tejido en cada uno de los ensayos realizados

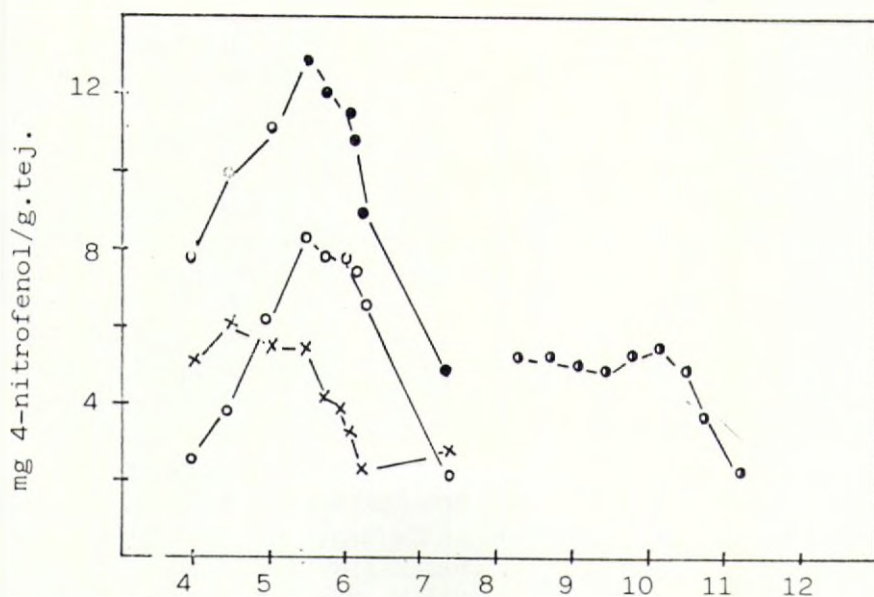


FIGURA 1.— Actividad fosfatásica ácida y alcalina del estómago de dorada en función del pH: ●-● fosfatasa ácida total; x-x fosfatasa ácida sensible al tartrato; o-o fosfatasa ácida no sensible al tartrato; o-o fosfatasa alcalina.

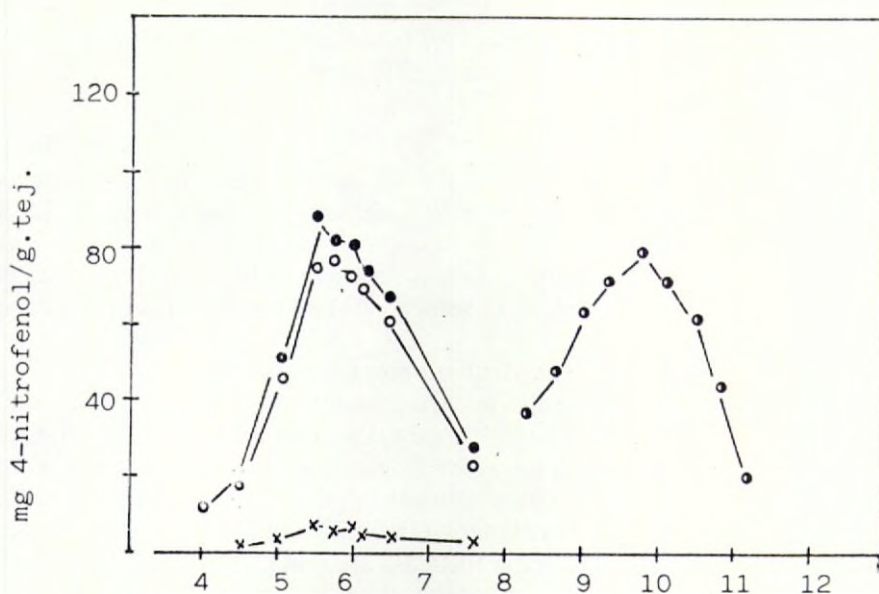


FIGURA 2.— Actividad fosfatásica ácida y alcalina del bazo de dorada en función del pH: ●-● fosfatasa ácida total; x-x fosfatasa ácida sensible al tartrato; o-o fosfatasa ácida no sensible al tartrato; o-o fosfatasa alcalina.

a los distintos pH estudiados para las fosfatasa alcalina, ácida total, ácida sensible y no sensible al tartrato en el estómago y el bazo. En el estómago (figura 1) se observa que el pH de máxima actividad es 5,5 para la fosfatasa ácida total y la no sensible al tartrato. En el caso de la fosfatasa sensible al tartrato se da la máxima actividad a pH 4,5. Para la fosfatasa alcalina el pH óptimo se encuentra entre 9,8 y 10,1.

En el bazo (figura 2) el pH de máxima actividad para la fosfatasa ácida total y sensible al tartrato es 5,5; para la fosfatasa no sensible al tartrato el pH de máxima actividad es 5,75. En la zona alcalina el pH de máxima actividad se da entre 9,5 y 9,8.

La bibliografía sobre los pH de máxima actividad para estas enzimas en la dorada son escasos (2) (3), habiéndose estudiado el pH óptimo en el riñón, intestino, ciegos pilóricos e hígado, observando que los pH para la fosfatasa ácida total y la no sensible al tartrato son superiores a los de la fosfatasa sensible al tartrato. Asimismo, se aprecia que los valores hallados por nosotros se encuentran dentro del rango de los hallados por otros autores para estas enzimas en otros tejidos, encontrando que los valores oscilan entre 5,0-5,5 para la fosfatasa ácida total; 4,5-5,5 para la fosfatasa sensible al tartrato y entre 5,5-6,17 para la fosfatasa no sensible al tartrato. En relación a la fosfatasa alcalina los valores de pH hallados por estos mismos autores se encuentran comprendidos entre 9,8 y 10,7; no obstante para el bazo hemos hallado que el pH de máxima actividad se encuentra entre 9,5 y 9,8. En otras especies de peces (5) se ha encontrado que el pH de máxima actividad de la fosfatasa alcalina del intestino, hígado, ciegos pilóricos y riñón se encontraba entre 9,0-9,5 y que la fosfatasa ácida lo tenía a 4,6. En los ciegos pilóricos del *Gadus morhua* (6) el pH óptimo se encuentra en 4,5 para la fosfatasa ácida y 10,5 para la alcalina.

— Efecto de la temperatura

En las figuras 3 y 4 se representa el efecto de la temperatura sobre las actividades fosfatásicas ácida y alcalina en el estómago y el bazo de dorada. En las mismas, se observa que la temperatura óptima para la fosfatasa ácida es superior a la de la fosfatasa alcalina en los dos órganos, siendo 41,5° C y 37° C para la primera y 37° C y 34° C para la segunda, en el estómago y el bazo respectivamente.

Para esta misma especie, *Sparus aurata*, L., en otros órganos se ha observado que la temperatura óptima se encuentra entre 41,0° C y 43,0° C para la fosfatasa ácida total y que es 34,0° C para la fosfatasa alcalina (2) y (3). Comparando estos resultados con los obtenidos por nosotros se observa que la temperatura que se requiere en el bazo para que éste desarrolle su máxima actividad es menor que en el resto de los órganos estudiados en esta especie. En el estómago, la temperatura óptima para la fosfatasa alcalina (37° C) es superior a la de otros órganos (34° C).

Las temperaturas óptimas para estas actividades enzimáticas en los distintos órganos de varias especies de teleósteos oscilan entre 37,0°-45,0° C para la fosfatasa ácida (5). *Anguilla japonica* es la especie que posee una temperatura

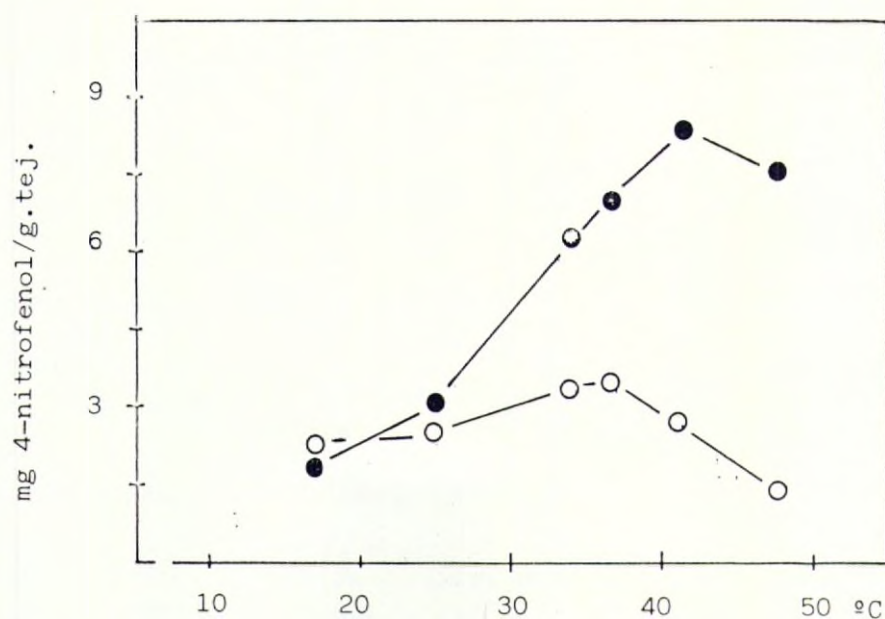


FIGURA 3.— Actividad fosfatásica ácida y alcalina del estómago de dorada en función de de la temperatura: ●—● fosfatasa ácida; ○—○ fosfatasa alcalina.

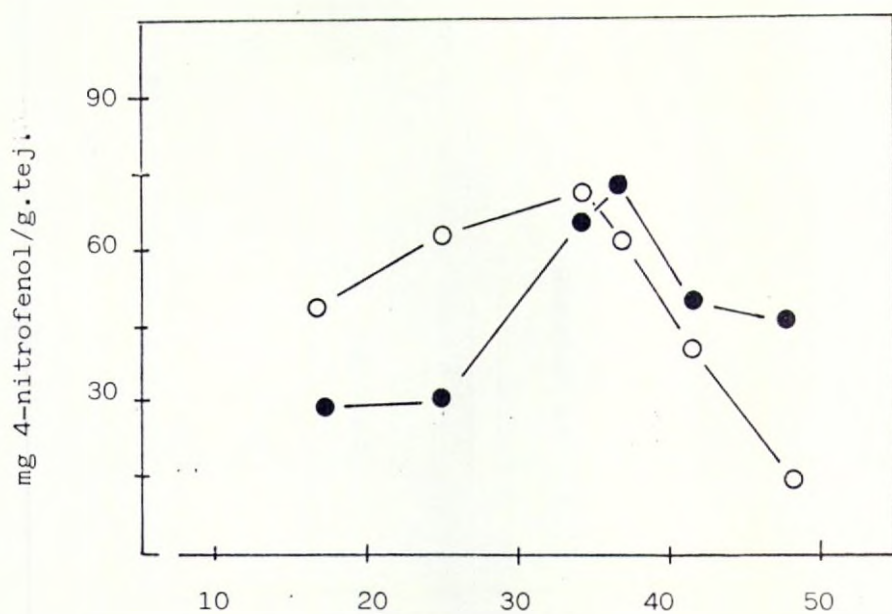


FIGURA 4.— Actividad fosfatásica ácida y alcalina del bazo de dorada en función de la temperatura: ●—● fosfatasa ácida ○—○ fosfatasa alcalina.

óptima más elevada (50° C) en la bibliografía consultada. Otros autores (7) han encontrado, asimismo, que la temperatura óptima para la fosfatasa alcalina intestinal de varias especies de peces se encontraba entre 35,0-40,0° C.

— Efecto del volumen de extracto y el tiempo de incubación.

En el estómago y el bazo de la dorada se observa la existencia de una relación lineal entre el volumen de extracto y la actividad enzimática fosfatásica alcalina.

Se ha estudiado, asimismo, la influencia del tiempo de incubación sobre la actividad fosfatásica alcalina en el bazo, observándose una relación lineal entre estas dos variables en el intervalo de 10 a 60 minutos. En el hígado del *S. irideus* existe también una relación lineal entre el tiempo de incubación y el volumen de extracto con las actividades fosfatásicas ácida y alcalina (8).

— Distribución de las fosfatasa ácida y alcalina en varios órganos de la dorada.

En la figura 5 se representan las actividades fosfatásicas ácida total, ácida sensible al tartrato y alcalina en el intestino, hígado, ciegos pilóricos, riñón, estómago y bazo.

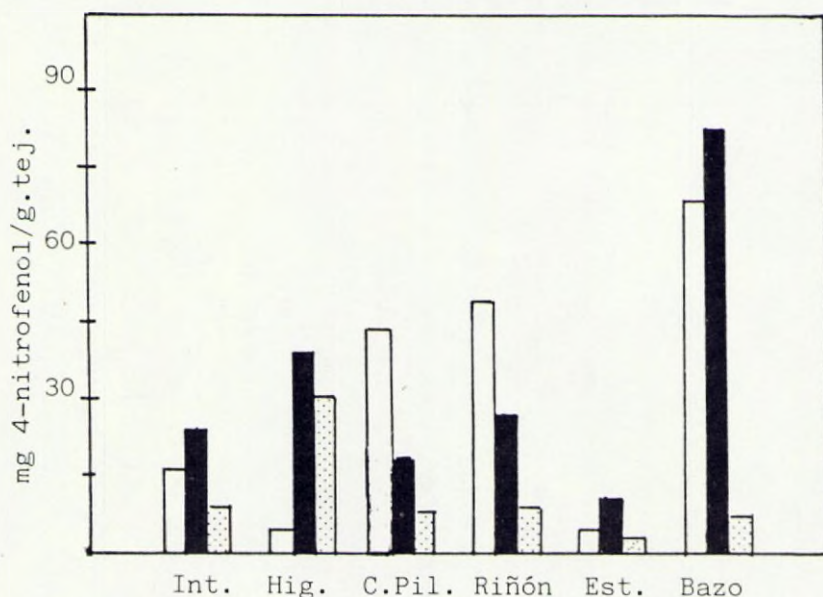


FIGURA 5. — Valores medios de la actividad fosfatásica alcalina (rectángulos blancos), ácida (rectángulos negros) y ácida sensible al tartrato (rectángulos punteados) en el intestino, hígado, ciegos pilóricos, riñón, estómago y bazo. Los datos del intest., hígado, c. pilór y riñón ya han sido publicados (2) y (3).

tómago y bazo. En la misma se observa que los valores encontrados en el bazo son superiores a los hallados en los restos de los órganos para la fosfatasa ácida total y alcalina, mientras que la sensible al tartrato es menor en éste que en los restantes, a excepción del estómago. En este último órgano la fosfatasa ácida total y ácida sensible al tartrato son menores que en los otros órganos; asimismo la fosfatasa alcalina es menor que en los restantes, salvo en el hígado que es del mismo orden. En varias especies de peces se ha estudiado la distribución de la fosfatasa ácida total y alcalina (5) (9); así en *Anguilla japonica* y *Seriola quinque radiata* la fosfatasa ácida es mayor en el estómago que en el intestino, mientras que la fosfatasa alcalina es mayor en el intestino que en el estómago. En *Gadus morhua* los valores para las fosfatasas ácida y alcalina son mayores en el riñón que en el bazo (6). En el *M. capito* (10) se ha encontrado que la distribución de las actividades fosfatásicas ácida total y alcalina, respectivamente, son: ciegos > intestino > estómago e intestino > ciegos > estómago; en el *Ophicephalus punctatus* (11) se ha observado que las fosfatasas ácida y alcalina son muy débiles en esófago y bastante débiles, también, en el recto. En el estómago se observan valores altos de fosfatasa ácida y bajos de fosfatasa alcalina, mientras que en el intestino los valores de fosfatasa alcalina son elevados. El órgano con mayor actividad fosfatásica ácida, en esta especie, es el estómago y en el que se dan valores más elevados de fosfatasa alcalina los ciegos pilóricos. Por lo tanto, parece deducirse de los resultados obtenidos y de la bibliografía la existencia de diferencias notables en cuanto a la distribución de estas enzimas en los distintos órganos y entre las diferentes especies de peces.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ASAKURA, K (1978). Phosphatase activity in the larva of euryhaline mosquito *Aedes togoi* Teobald with special reference to sea-water adaptation. J. Exp. Mar. Ecol., 31, 325-337.
- (2) ESTABLER, R., GUTIERREZ, M., BLASCO, J., SARASQUETE, M.C. Y BRAVO, E. (1984). Enzimas en organismos marinos. I. Fosfatasas del riñón de dorada, *Sparus aurata*, L. Inv. Pesq., 48 (3): 527-538.
- (3) GUTIERREZ, M., ESTABLER, R., SARASQUETE, M.C., BLASCO, J. y BRAVO, E. (1985). Enzimas en organismos marinos. II Fosfatasas del intestino, hígado y ciegos pilóricos de dorada, *Sparus aurata*, L. Inv. Pesq., 49 (2), 239-253.
- (4) GUTIERREZ, M., ESTABLER, R., CALDERON, M. y BRAVO, E (1980). Estudios bioquímicos e histológicos del tejido muscular del boquerón, *E. enchrasicholus*, L. y la salmuera durante el proceso de anchoización. Inv. Pesq., 44 (3), 471-483.
- (5) NODA, H y TACHINO, S. (1965). Studies on various phosphatases of the fishes. II. Distribution of phosphatase in the fish organs. J. Fac. Fish. Univ. Mie., 6 (3), 303-311.
- (6) OVERNELL, J. (1973) Digestive enzymes of the pyloric caeca and of their associated mesentery in the cod, *Gadus morhua*. Comp. Biochem. Physiol., 46 (B), 519-531.
- (7) WHITMORE, D.J. y GOLDBERG, E. (1972) Trout intestinal alkaline phosphatases. I Some physical-chemical characteristics. Jour. Exp. Zool., 182, 47-58.
- (8) NODA, H. y TACHINO, S. (1965). Studies on various phosphatases of the fishes. I. Enzyme measurements. J. Fac. Fish. Univ. Mie., 6 (3) 292-301.
- (9) NODA, H. (1967) Studies on various phosphatases on the fishes III. Changes in the activities of phosphatases during development of rainbow trout, *Salmo irideus*. J. Fac. Fish. Univ. Mie, 7 (1) 57-64.
- (10) TRELLV, J., ALBERTINI-BERHAUT, J. y CECCALDI, H. J. (1978) Caracterisation de quelques activités enzymatiques digestives chez *Mugil capito* en relation avec la taille. Bioch. Syst. Ecol., 6, 255-259.
- (11) RUSSEL, F y YONGE, M. (1975) Advances in Marine Biology. Academic Press, New York, San Francisco.

PIGMENTOS FOTOSINTETIZADORES EN SISTEMAS COSTEROS: ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS VARIACIONES A CORTO PERIODO

B. Bautista, V. Rodríguez, J. Rodríguez y F. Jiménez

Departamento de Ecología.

Universidad de Málaga (Málaga)

RESUMEN

Técnicas de cromatografía en capa fina y espectrofotometría han sido utilizadas para analizar, cualitativa y cuantitativamente, las fluctuaciones de corto periodo y distribución vertical del equipo pigmentario presente en el material particulado de aguas portuarias y neríticas.

Los pigmentos discriminados han sido: Clorofila *a*, *b* y *c*, Caroteno, Fucoxantina, Luteína, Diadinoxantina, Diatoxantina, Violoxantina, Peridina, Feofitina *a*, Clorofilida *a* y Feoforbida *a*. Se demuestra la rapidez de los cambios en el contenido pigmentario y la importancia de los productos degradados de la Clorofila *a*, que pueden suponer frecuentemente más del 50% de la Clorofila *a* total en este tipo de aguas.

SUMMARY

Thin-layer chromatographic and spectrophotometric analysis were carried out to study, qualitatively and quantitatively, short-term fluctuations and vertical distribution of the pigment pool of particulate material in semienclosed and neritic seawaters.

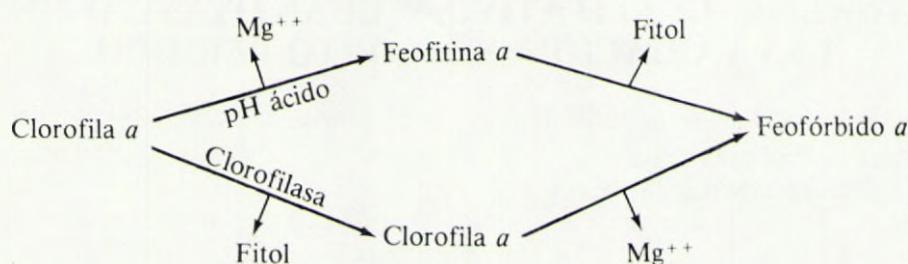
The pigments discerned were: Chlorophyll *a*, *b* and *c*, carotene, fucoxanthin, Lutein, Diadinoxanthin, Diatoxanthin, Violoxanthin, Peridinin, Pheophytin *a*, Chlorophyllide *a* and pheophorbide *a*. We show that changes in pigment contents are very fast and Chlorophyll *a* degradation products may represent frequently more than 50% of the total Chlorophyll *a* in this seawater.

INTRODUCCION

Los pigmentos fotosintetizadores constituyen uno de los parámetros fundamentales en estudios oceanográficos, en razón de su relación con la produc-

ción biológica y otros parámetros físico-químicos como temperatura, oxígeno y nutrientes.

Sin embargo, la mayoría de los trabajos en oceanografía suelen basarse bien en prospecciones intensivas en el tiempo pero extensivas en el espacio, o en ciclos anuales en los que el intervalo de muestreo suele ser muy elevado en relación a la tasa de cambio de los procesos que se desarrollan en el sistema pelágico y, en particular, a la dinámica del equipo pigmentario del material particulado. Además, desde un punto de vista metodológico, las técnicas de espectrofotometría empleadas rutinariamente, ignoran los productos de degradación de la Clorofila *a* (esquema 1) así como los pigmentos accesorios.



ESQUEMA 1.— Vías de degradación de la Clorofila *a*.

En el medio natural la degradación a Feofitina *a* y Feoforbido *a* tiene lugar principalmente a través de la actividad de «grazing» del zooplankton (Jeffrey 1974 (1), Shuman & Lorenzen 1975 (2), Hallegraeff 1981(3)), en tanto que la degradación a clorofilida *a* es más frecuente en relación con la senescencia del fitoplancton (Jeffrey 1974, Hallegraeff 1981). Por otra parte, los pigmentos accesorios juegan un papel fundamental en la captación de energía lumínica y sirven de indicadores de distintos grupos de algas (Jeffrey & Hallegraeff 1980 (4)).

Los resultados obtenidos muestran la elevada tasa de cambio tanto de la cantidad como de la calidad de los pigmentos en respuesta a perturbaciones ambientales y la importancia de los productos de degradación. En el orden metodológico se pone de manifiesto la utilidad y limitación de cada una de las técnicas empleadas, para su empleo en futuros trabajos oceanográficos.

MATERIAL Y METODOS

Recogida de muestras.— Durante los meses de Junio y Julio de 1984 se han visitado con un intervalo de 3 a 5 días, dos estaciones situadas en el Puerto de Málaga (E-1) y en aguas de la bahía (E-2), sobre fondos de 10 y 30 m respectivamente. En cada una de ellas se han tomado muestras de agua a nivel superficial (1 m en E-1 y 10 m en E-2) y al doble de la profundidad de visión del disco de Secchi, para análisis pigmentario, nutrientes y conteo celular, así como perfiles de temperatura y oxígeno.

Análisis pigmentario.— Se filtran 5 litros de agua sobre filtros Whatman GF/C. La extracción se realiza en acetona neutralizada con CO_3Mg , en frío y en oscuridad durante $\approx 12\text{h}$, seguida de trituración y filtración.

—Análisis cuantitativo: se mide la absorbancia del extracto a 750 nm (corrección de turbidez), 664, 647 y 630 nm. Para estimar las concentraciones de Clorofila *a*, *b* y *c* se aplican las ecuaciones tricromáticas de Jeffrey & Humphrey 1975 (5). La discriminación entre la concentración de clorofila *a* activa y feofitina *a* se realizó según el método de Whitney & Darley 1979 (6). La relación entre clorofila *a* activa y degradada se expresa por el índice de acidificación (cociente entre las absorbancias a 663 nm antes y después de acidificar).

—Análisis cualitativo: se transfiere los pigmentos del extracto acetónico a Dietil-éter y se eliminan los restos polares con cristales de NaCl, concentrándose el extracto mediante una corriente de Nitrógeno (Jeffrey 1968 (7)).

Como soporte para la separación cromatográfica se han utilizado placas de celulosa, desecadas previamente a 90°C durante 30' (Jeffrey 1981 (8)).

Para el desarrollo de la 1ra. dimensión se ha utilizado una mezcla de n-propanol: petróleo $60^\circ\text{-}80^\circ = 2'5 : 97'5$ (v/v) y para la 2da. dimensión petróleo $60^\circ\text{-}80^\circ$: cloroformo : acetona = $70 : 30 : 0'5$ (v/v/v) (Jeffrey 1981). Con éstas se saturan las cubetas y se procede al desarrollo de los cromatogramas en total oscuridad, durante 10-15'. Al final se examinan las manchas de pigmentos bajo luz visible y UV, recogiendo la posición (Rf), color y tamaño de cada una para su identificación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Parámetros físico-químicos.— Los valores extremos de temperatura (fig. 1) durante el periodo de muestreo fueron $15'5 - 22^\circ\text{C}$ en E-1 y $14 - 20^\circ\text{C}$ en E-2. En ambas estaciones se pone de manifiesto la llegada de agua más fría, de fondo, entre los días 28-Junio y 3-Julio que hace disminuir la temperatura en 3°C . Esto supone un aporte de nutrientes en forma de Nitratos (fig. 2) cuya concentración llega a duplicarse, si bien esto no se manifiesta a nivel superficial en E-1. Los fosfatos se mantienen prácticamente invariables en ambas estaciones.

La distribución de los valores de oxígeno disuelto a lo largo de la columna de agua, en E-1 muestra un fuerte gradiente vertical (8 ml/l a 5 ml/l) en tanto que en E-2 se mantienen casi constantes y elevados (> 8 ml/l).

Análisis cuantitativo de pigmentos.— En E-1, la variación temporal de las concentraciones de Clorofila *a* total y activa es paralela a los dos niveles de profundidad (fig. 3), si bien con valores algo mayores en el superficial. Se manifiesta un aumento progresivo, con un pulso muy breve de producción ($15\text{ }\mu\text{g Cl}/\text{l}$) tras el incremento de nitratos, seguido de una acusada deplección ($6'71$ y $2'28\text{ }\mu\text{g Cl}/\text{l}$ en superficie y fondo respectivamente) y una amortiguación de los cambios. Las variaciones temporales de feofitina *a* son similares a las de clorofila *a* activa, aunque en los momentos de máximo y mínimo de ésta, muestra una relación inversa. Sus valores oscilan entre $\approx 1\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ y $5\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$, siendo algo mayores en profundidad.

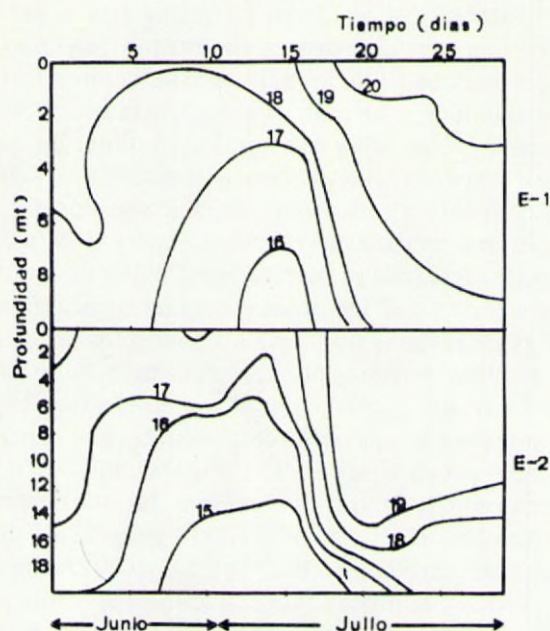


FIG. 1. — Variación espacio-temporal de la temperatura en las dos estaciones de muestreo: Puerto de Málaga (E-1) y Bahía de Málaga (E-2).

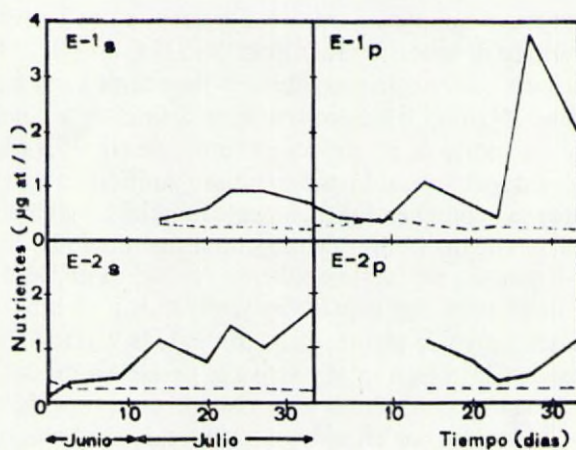


FIG. 2. — Concentraciones de nitratos (—) y fosfatos (— —) en las dos estaciones ya citadas, a dos profundidades: superficial (E-1_s, E-2_s) y doble del Disco de Secchi (E-1_p, E-2_p).

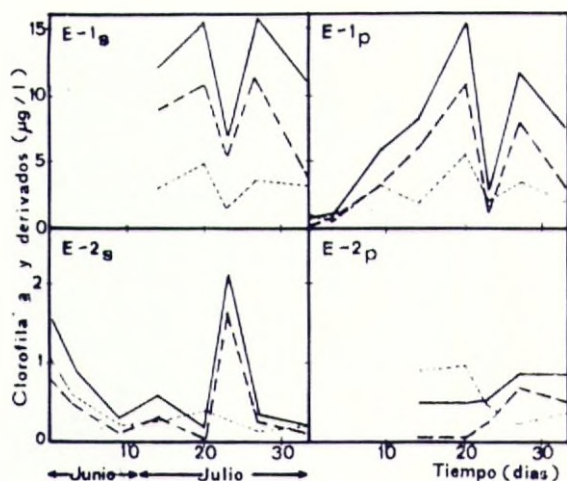


FIG. 3.— Concentraciones de clorofila *a* total (—) y activa (---) y feofitina *a* (···) en las dos estaciones y profundidades estudiadas.

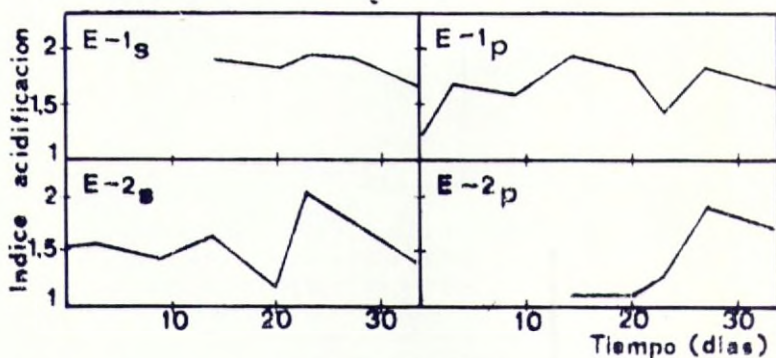


FIG. 4.— Variación del índice de acidificación en las dos estaciones y profundidades estudiadas.

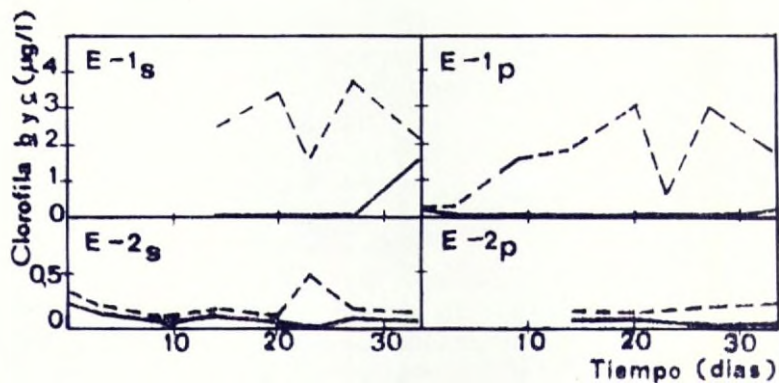


FIG. 5.— Concentraciones de clorofila *b* (—) y clorofila *c* (---) en las dos estaciones y profundidades estudiadas.

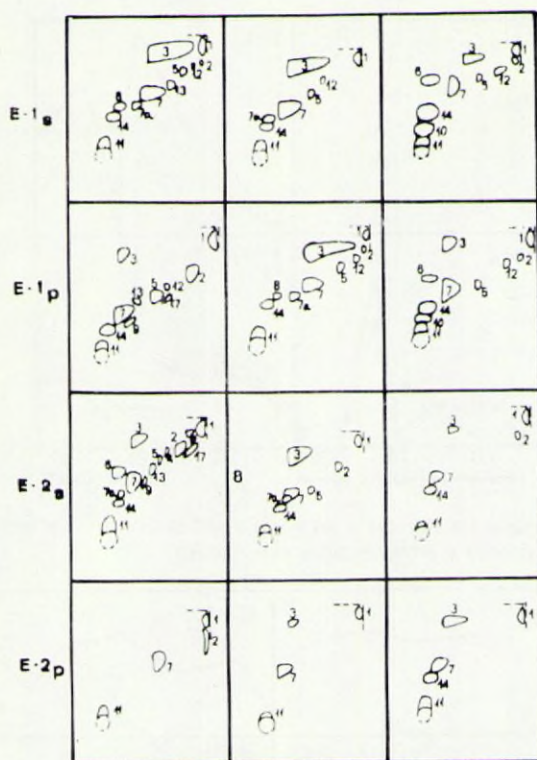


FIG. 6. — Cromatogramas bidimensionales en capa fina de celulosa, de los pigmentos de fitoplancton contenido en las muestras de las estaciones estudiadas, a las dos profundidades y en tres momentos distintos: antes del pico (izquierda), durante el pico (centro) y después del pico (derecha). Los pigmentos separados son: 1-caroteno, 2-feofitina *a*, 3-clorofila *a*, 4-luteína, 5-diadinoxantina, 6-clorofila *b*, 7 y 7a-fucoxantina, 8-xantofila desconocida, 9-peridina, 10-clorofila *a*, 11-clorofila *c*, 12-diatoxantina, 13-violo-xantina, 14-feoforbido *a* y 17-carotenoide desconocido.

El índice de acidificación (fig. 4) se mantiene poco variable en superficie próximo a 2, siendo menor y más variable en el nivel profundo, aumentando paralelo con el incremento de clorofila *a* respecto a feofitina *a*.

En E-2, los valores absolutos de concentración pigmentaria son muy inferiores a los alcanzados en E-1, con máximos de clorofila *a* total $\approx 2 \mu \text{g/l}$. En contraste con la estación portuaria, las diferencias son muy acusadas a lo largo de la columna de agua. En superficie, la clorofila *a* total y activa desciende progresivamente, con excepción de un pequeño máximo desfasado aproximadamente una semana respecto a la llegada de agua fría y rica en nitratos. Sólo en este momento la clorofila *a* activa supera a la feofitina *a*, que hasta entonces era predominante. En el límite de la zona fótica también se manifiesta la tendencia anterior, aunque retrasada a su vez respecto al nivel superficial; al principio las concentraciones de feofitina *a* son muy superiores a las de Clorofila *a* activa, invirtiéndose esta relación tras el máximo de Clorofila *a* activa.

El índice de acidificación muestra valores inferiores a los obtenidos en la estación portuaria, sobre todo al nivel profundo, lo que es indicativo de una mayor proporción de clorofila *a* degradada. Las concentraciones de clorofila *b* y *c* han sido siempre muy inferiores a las de clorofila *a* (fig. 5). La clorofila *c* alcanza valores superiores a la clorofila *b* y sufre variación temporal paralela a la clorofila *a* con máximos en los momentos de pico de ésta ($3 \mu\text{g/l}$ en E-1, $0.5 \mu\text{g/l}$ en E-2) en las que prácticamente desaparece la clorofila *b*, ausente generalmente en la estación portuaria.

Análisis cualitativo de pigmentos: cromatogramas.— Las clorofilas *a* y *c*, los carotenos y la fucoxantina, junto con los productos de degradación de la clorofila *a*: feofitina *a* y feforbido *a*, son las fracciones más frecuentes a lo largo del periodo de estudio. Pueden distinguirse tres momentos bien característicos en la estructura de los cromatogramas (fig. 6): 1) previamente al pico de pigmentos, la riqueza de pigmentos accesorios, sobre todo de tipo carotenoide característicos de Dinoflagelados y Diatomeas, es mayor que en los momentos siguientes. 2) Durante el pico de pigmentos, con los desfases ya comentados entre estaciones y profundidades, se produce una simplificación de los cromatogramas: predominan las manchas representativas de clorofila *a* (que aumentan de tamaño), clorofila *c*, fucoxantina, diatoxantina y diadinoxantina. Simultáneamente hay una reducción relativa de los tamaños de las manchas de los productos de degradación de clorofila *a*, que en algunos casos (feofitina *a*) llega a desaparecer. 3) Con posterioridad al pico se mantiene la pobreza pigmentaria de los cromatogramas y aumenta el tamaño y número de las manchas de los productos degradados en detrimento de la clorofila *a*. Aparece la clorofila *a* en la estación portuaria, en relación con la sedimentación de células senescentes.

Este patrón es similar en ambas estaciones, aunque en el nivel profundo de la estación nerítica (E-2) se arrastre aún el desfase en la onda de producción.

CONCLUSIONES

En este trabajo se confirma la existencia de fluctuaciones a corto periodo en las concentraciones pigmentarias de las aguas marinas costeras. Estas rápidas fluctuaciones son de esperar si se tiene en cuenta la corta duración del ciclo vital de las células fitoplanctónicas, capaces de duplicar su número en un día. Estas proliferaciones se generan normalmente tras un aumento de nutrientes (Nitratos) que son asimilados rápidamente (Eppley et al 1969 (9)). Los análisis espectrofotométricos y cromatográficos indican que estas proliferaciones se deben principalmente a Diatomeas, que son las que poseen clorofila *c* y fucoxantina además de otros pigmentos accesorios. Estas se dividen más rápidamente que otras. Tras estas proliferaciones ocurre una rápida disipación de pigmentos debido por un lado a sedimentación y transporte por corrientes marinas del fitoplancton y por otro lado debido a la actividad de «grazing» del zooplancton. La sedimentación es más importante en la estación portuaria (E-1) al haber limitación de turbulencia. Todo esto provoca finalmente un aumento de los productos degradados de la clorofila *a*, cuya importancia queda patente en este tra-

bajo, llegando a constituir más del 50% de la clorofila *a* total. Con medidas espectrofotométricas simples, todos estos derivados se miden como clorofila *a*, o en el mejor de los casos, como con el método de Whitney & Darley (1979), se diferencia la clorofila *a* activa y uno de los productos degradados: feofitina *a*. Una separación completa de todos los productos degradados se consigue con la técnica cromatográfica utilizada en este trabajo, informando sobre la importancia relativa de cada una de las posibles vías de degradación. La alta actividad de «grazing» del zooplancton se confirma por la abundancia de feofóbido *a* y feofitina *a*, que están presentes en casi todas las muestras.

Todo esto sugiere la utilidad de esta técnica de separación cromatográfica en futuros trabajos de oceanografía.

BIBLIOGRAFIA

- (1) JEFFREY, S.W. (1974). Profiles of photosynthetic pigments in the ocean using thin-layer chromatography. *Mar. Biol.* Vol. 26 : 101-110.
- (2) SHUMAN, F.R. y C.J. LORENZEN (1975). Quantitative degradation of chlorophyll by a marine herbivore. *Limnol Oceanogr.* 20 : 580-586.
- (3) HALLEGRAEFF, G.M. (1981). Seasonal study of phytoplankton pigments and species at a coastal station of Sydney: importance of Diatoms and the nanoplankton. *Mar. Biol.* 61 : 107-118.
- (4) JEFFREY, S.W. y M.G. HALLEGRAEFF (1980). Studies of phytoplankton species and photosynthetic pigments in a warm core eddy of the East Australian Current. II. A note on pigment methodology. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 3 : 295-301.
- (5) JEFFREY, S.W. y G.F. HUMPHREY (1975). New spectrophotometric equations for determining chlorophylls *a*, *b*, *c*₁ and *c*₂ in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanz.* 167 : 191-194.
- (6) WHITNEY, D.E. y M.W. DARLEY (1979). A method for the determination of chlorophyll *a* in samples containing degradation products. *Limnol. Oceanogr.* 24 (1) : 183-186.
- (7) JEFFREY, S.W. (1968). Quantitative thin-layer chromatography of chlorophylls and carotenoids from marine algae. *Bioch. Biophys. Acta.* 162 : 271-285.
- (8) JEFFREY, S.W. (1981). An improved thin-layer chromatographic technique for marine phytoplankton pigments. *Limnol. Ocean.* 26 (1) : 191-197.
- (9) EPPLEY, R.W., J.N. ROGERS y J.J. MCCARTHY (1969). Half-saturation constants for uptake of nitrate and ammonium by marine phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 14 : 912-920.

COMPOSICION MINERAL Y EN SUS PRINCIPALES CONSTITUYENTES DE ALGUNAS ALGAS DE LAS COSTAS BALEARES

M. A. Colom Altés

Dpto. de Análisis. Instituto Químico de Sarriá
(Barcelona)

RESUMEN

En el presente trabajo se determina la composición general (contenido en agua, cenizas, proteínas, grasas y fibra) de tres especies de algas de mar muy comunes en la isla de Mallorca (Baleares): *Ulva lactuca* (*Ulva stenophylla*), *Caulerpa prolifera* y *Padina pavonia*; y una planta fanerógama marina: *Zostera nana*. Igualmente se ha investigado —mediante AAS— la composición mineral correspondiente a elementos mayoritarios (K, Ca, Mg, P, Sr, Ba), oligoelementos (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Mo) y algunos contaminantes (Pb, Cr, Cd) a partir de sus cenizas; incluyéndose en este caso los resultados correspondientes a otra fanerógama endémica del Mar Mediterráneo: *Posidonia oceánica*. Asimismo se incluyen datos sobre la producción vegetal de tales especies.

SUMMARY

In the present work the general composition is determined (water content, ashes, proteins, fats and fibre) of three species of seaweed very common in the isle of Majorca (Balearic Islands): *Ulva lactuca* (*Ulva stenophylla*), *Caulerpa prolifera*, and *Padina pavonia*; and a marine phanerogamous plant: *Zostera nana*. Similarly, the mineral composition of majoritarian elements (K, Ca, Mg, P, Sr, Ba) and oligo-elements (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Mo) and some contaminants (Pb, Cr, Cd) have been investigated —by AAS— from their ashes; this latter case inclusive of the resultats corresponding to another phanerogamous plant, endemic in the Mediterranean Sea: *Posidonia oceanica*. Also, data are included on the vegetal production of such species.

INTRODUCCION

Las algas constituyen una materia orgánica rica en sales y compuestos que retienen fácilmente iones y agua, siendo excelentes aglutinadores de las partículas minerales por lo que constituyen un abono de propiedades particularmente interesantes. Por otra parte, el interés del análisis de su composición mineral

se basa en el hecho de que la concentración de cada uno de los elementos en el seno del vegetal guarda una relación con la cantidad del mismo aprovechable en el ambiente; variando sin embargo con la especie, condiciones climáticas y parte del vegetal analizada. Algunas especies toleran únicamente unos márgenes muy estrechos, dependiendo de ellos la producción vegetal en una localización concreta; para otras, el poder acumulador de metales las hace adecuadas como monitores biológicos de contaminación química.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Toma de muestras. Se escogieron las zonas más representativas para cada especie, abarcando la práctica totalidad del litoral mallorquín. Dentro de cada una de estas zonas se escogieron al azar un mínimo de cuatro puntos de muestreo en los cuales se recogió el suficiente material a estudiar. Se diseñó y fabricó previamente un aparato mecánico que, una vez depositado en el fondo, segaba automáticamente una superficie exacta; recogiendo toda la producción vegetal en una red adosada al mismo. Repitiendo varias veces tal operación y pesando después las algas recogidas, se obtuvo aproximadamente una densidad de población media para estos puntos de muestreo.

El transporte de las muestras escurridas hasta el laboratorio fue rápido y conservando éstas en frascos de polietileno a una temperatura de 3-4°C. Se determinaron *in situ* la temperatura y el pH del agua.

2. Análisis de la Composición Centesimal. Se determinó su contenido en agua, cenizas, nitrógeno total, grasas —compuestos extraíbles en disolventes orgánicos— y la llamada fibra cruda.

2.1. Agua. Tras diferentes tentativas pudo comprobarse que la mejor base sobre la que referir los porcentajes del resto de análisis se halla en el peso escurrido de las muestras, ya que el tanto por ciento de disminución entre éste y el peso seco (totalmente constante) permanece invariante.

2.2. Cenizas. Se sigue el método señalado en (1) mediante calcinación.

2.3. Nitrógeno total. Se determina por el conocido método de Kjeldahl (2); efectuando las oportunas correcciones frente a un blanco y por valoración final en solución bórica.

2.4. Grasas. Su evaluación se efectuó mediante extracción continuada en un aparato Soxhlet (3), después de pulverizar bien las muestras ya secas, primero con éter de petróleo un mínimo de 4 a 5 horas y después con una mezcla de alcohol etílico y benceno (1:2) hasta decoloración total. Finalmente se evapora el extracto hasta sequedad (peso constante).

2.5. Fibra cruda. Se utilizó la metodología descrita por Pearson⁽¹⁾ aprovechando el material que quedaba después de la extracción de las grasas: ebullición con H₂SO₄ Y NaOH ambos diluidos.

2.6. Hidratos de Carbono. No se analizaron directamente ante la ausencia

de un método adecuado, sino que sus resultados se dan por diferencia al cien por cien.

3. Análisis de la Composición Mineral.

3.1. *Aparatos.* Para el análisis de fósforo —por absorción molecular— se utilizó un espectrofotómetro Jobin Yvon UV/VIS de haz simple, mientras que para el resto de elementos se emplearon los espectrofot. de absorción atómica Perkin Elmer mods. 303 y 400 equipados con llama nitrógeno/aire y cámara de grafito este último.

3.2. *Reactivos.* Tanto para la preparación de patrones como para dilución de muestras se utilizó agua desionizada y reactivos generales (ácidos, etc.) de calidad analítica.

3.3. *Mineralización de las muestras.* Previamente a la adopción de un método patrón se efectuaron varios ensayos con una muestra.

1.º— Ataque por vía húmeda con HNO_3 conc. sobre las muestras secas. Digestión al baño maría hasta minimizar el residuo y análisis del líquido sobrenadante.

2.º.— Calcinación a 600°C durante unas 3 h Disolución de las cenizas en HCl (1:1) y análisis después de filtrar.

3.º.— Calcinación igual que antes pero con tratamiento de las cenizas por HF conc. antes de la disolución con HCl . De este modo, además de destruir la materia orgánica conservando los elementos minerales en forma soluble, se consigue eliminar la sílice (4).

Los resultados obtenidos en cada caso y la elección del método patrón se discuten más adelante.

3.4. *Análisis de las muestras.* Las distintas soluciones se guardan en tubos de ensayo convenientemente tapados y los análisis se realizan siempre bajo las condiciones standard dadas por los manuales del fabricante.

El fósforo se analiza mediante espectr. de abs. molecular gracias al complejo fosfovanadomolibdico amarillo que forma, en solución ácida, en presencia de iones V (V) y Mo (VI) (2).

Potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, hierro, zinc, manganeso y cobre se analizan sin ninguna dificultad especial mediante abs. at. de llama, mientras que para molibdeno, cromo y cadmio se emplea cámara de grafito.

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

1. **Análisis de la Composición Centesimal.** Todos los resultados se refieren a la composición o valor medio del análisis por duplicado realizado para cada punto de muestreo en una zona determinada.

Los datos tabulados (Tabla I) corresponden a porcentajes sobre el peso escurrido y la cifra dada para proteínas se refiere al producto del Nitrógeno total por el factor, 6,25 que se usa generalmente. La fibra cruda consta mayoritariamente de celulosa, aunque incluyendo algo de lignina; y los hidratos de carbono se dan por diferencia al 100%. Es de notar los altos porcentajes obtenidos en

este último apartado, sobre todo para la especie *Ulva*. Nótese que existe distinción entre *U. lactuca* y *U. Stenophylla* así como entre *Zostera nana* de hojas tiernas y de hojas viejas.

Tabla I.— Composición general de las algas (%)

	Ulva		Zostera nana		Pedina	Caulerpa
Especie	Lactuca	Atpha.	Verde	Marrón	---	---
Agua	81.02	78.71	78.22	82.63	77.50	83.50
Cenizas	4.32	5.21	5.98	5.60	13.85	1.75
Nitrógeno	0.52	0.61	0.22	---	0.13	0.50
Proteínas	3.27	3.81	1.39	---	0.81	3.11
Grasas	< 0.02	< 0.02	0.06	---	0.10	2.11
Fibra Cruda	0.59	0.58	3.71	---	2.33	2.91
Hidratos C.	10.81	11.69	10.64	---	5.41	0.62

Análisis de aguas					
	Ulva	Zostera	Pedina	Caulerpa	
Prof. recogida (m)	0.10	3.40	0.20	1.80	
Temperatura (°C): pto. rec./sup.	26.9	26.4/26.5	27.0	27.0/27.0	
pH: prof. rec./superficie.	7.2	8.0/7.3	7.3	8.2/7.5	
Salinidad (%)	3.378	3.154	3.492	3.463	

2. Análisis de la Composición Mineral. Las muestras correspondientes a tales análisis se escurrieron en agua destilada y una vez troceadas se secaron en estufa hasta peso constante a 105°C.

2.1. Elección del método de mineralización. Sobre una muestra de *U. lactuca*/Port Sóller-1 se efectuaron los tres tipos de mineralización antes descritos, obteniendo los resultados de la Tabla II sobre peso seco de alga (mg/kg alga) para el análisis de K, Fe, Zn y Cu. El ataque por vía húmeda con HNO₃ es muy lento y engorroso ya que debe mantenerse bastantes horas al baño maría, reponiendo continuamente el ácido evaporado. Queda mucho residuo aún después de dejarlo reposar varios días (como mínimo una semana) y éste sedimenta, dificultando toda dilución posterior.

Los resultados no son demasiado malos (excepto para Fe) pero se desestimó el método debido a su lentitud y posible falta de reproducibilidad debida a la fracción que queda sin atacar. Respecto a la dilución con HCl previa destrucción de la materia orgánica por calcinación, es indiscutible la necesidad de un tratamiento intermedio con ác. fluorhídrico que elimine la sílice. Los resultados inferiores que se obtienen con el segundo método de mineralización así

lo demuestran. Por tanto, se elige el tercer esquema de mineralización, cenizas a 600°C y ataque con HCl/HF, como método de referencia para el resto de muestras.

Tabla II.— Comparación entre métodos de mineralización.

	K	Fe	Cu	Zn
1.º HNO ₃ — húmedo	20809	285.8	20.1	173.9
2.º Calcin.— HCl	18068	410.8	14.7	96.7
3.º Calc.— HCl/HF	20500	460.9	22.4	140.5

2.2. Resultados para las algas estudiadas.

a) *Análisis previos.* Se incluyen las determinaciones efectuadas con anterioridad a la disolución de las muestras; esto es, densidad de población (peso escurecido de algas por unidad de superficie), porcentaje de agua y porcentaje de cenizas sobre el peso fresco de las muestras. Todo ello se resume en la Tabla III.

Tabla III.— Análisis previos.

	dens. de pobl. (gr/m ²)	H ₂ O (%)	cenizas (%)
<i>Zostera nana</i>			
Porto Colom-3	58	83.35	4.34
Formentor-1	1105	81.12	5.01
<i>Posidonia oceánica</i>			
Verde/Tuent-1	17969	81.45	4.65
Marrón/Tuent-1	7188	87.57	2.92
<i>Ulva lactuca</i>			
Cola D'Or-1	2500	86.88	3.50
Port Söller-1	270	87.15	4.00
<i>Caulerpa prolifera</i>			
Porto Colom-1	938	80.30	2.61
Porto Colom-2	2375	81.81	2.59
Porto Colom-3	1317	82.80	3.82
Pto. Pollenes-1	775	78.13	4.36
<i>Pedina pavonis</i>			
Alconasser-1	145	77.10	14.27
Tuent-1	1250	76.95	14.90
Tuent-2	1903	76.81	14.98

Los porcentajes de agua se refieren al secado en estufa a 105°C mientras que los pertenecientes a cenizas corresponden al valor medio según la metodología adoptada para la mineralización (3 h en mufla a 600°C). La disolución de éstas con HCl al 50% produce gran efervescencia especialmente en el caso de *P. pavonia*.

b) Análisis de la composición mineral. Para todas las muestras se efectuó un duplicado en la mineralización y sus correspondientes disoluciones, excepto para *P. pavonia* de la que se dispuso un análisis por cuatuplicado.

Sobre las soluciones se analizaron los distintos elementos (abs. atómica de llama/cámara de grafito o abs. molecular) también con una o dos repeticiones al menos. Ello resulta necesario ya que existirá una variabilidad debida a la técnica analítica y otra causada por la falta de homogeneidad total en la muestra. Las operaciones efectuadas sobre ésta, como mineralización y sucesivas diluciones serán una fuente de error completamente despreciable frente a la anterior. De ese modo podrá obtenerse junto con cada resultado una estimación de sus límites de confianza; permitiendo averiguar si existen diferencias significativas entre los resultados para muestras de la misma especie pertenecientes a distintas zonas.

La desviación típica (en tanto por ciento) de los resultados del análisis por abs. atómica en cada duplicado resulta bastante constante entre muestras, pero varía según el análisis de uno u otro elemento (como podía esperarse), por lo que se asimila por igual al valor medio para cada elemento a todas las muestras, obteniendo la Tabla IV. Por otra parte, la variabilidad entre réplicas de una misma muestra —debida a la falta de homogeneidad— produce una desviación estándar (%) suficientemente constante entre muestras y entre elementos para considerar únicamente la media global ($s_{n-1} = 5.38\%$) que sumada a las que se calcularon antes nos dará la que aplicaremos sobre los resultados media de medias. Los límites de confianza obtenidos corresponden a realizar tres repeticiones y asegurar el 92% de resultados o 4 al 97%. Tales límites no aparecen en el caso del análisis de Mo y Cd ya que al ser muy minoritarios se teme una contaminación de las muestras y por tanto los resultados deben considerarse solamente como aproximados. El bario presentó también algunas dificultades con la abs. at. de llama (señales muy bajas) y, dado su poco interés, se juzgaron suficientes los datos disponibles. En todos los casos estos se expresan como porcentajes w/w o mg / Kg (ppm) de cenizas.

Tabla IV.— Desv. típica debida al met. analítico.

Elemento	K	Ca	Mg	Sr	P	Fe
$S_{n-1}^{aa} (\%)$	6.52	2.94	3.01	5.94	3.27	3.66
Elemento	Zn	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr
$S_{n-1}^{aa} (\%)$	6.01	7.43	4.48	6.23	5.00	8.09

c) *Estadística de resultados.* Como puede verse en las tablas V a IX, las diferencias en concentraciones de metal para distintas zonas próximas (en una misma localización) varían según límites frecuentemente inferiores a los calculados para variación debida a técnica analítica más homogeneización; por lo que no pueden considerarse resultados diferentes. Entre puntos de muestreo muy distantes y siempre para una misma especie, tal variación es a menudo también inferior a la citada antes.

Tabla V.— Resultados *Zostera nana* (como porcentaje w/w o mg/kg (ppm) de cenizas).

Porto Colom-3					Formentor-1			
Potasio	15.82	%	±	3.76	14.98	%	±	3.56
Calcio	4.02	%	±	0.67	6.19	%	±	1.03
Magnesio	11.92	%	±	2.00	3.28	%	±	0.55
Estroncio	479.51	ppm	±	108.67	733.15	ppm	±	166.10
Fósforo		-----			0.52	%	±	0.09
Bario	< 0.94 %				< 0.23 %			
Hierro	0.235	%	±	0.042	0.114	%	±	0.021
Zinc	432.74	ppm	±	98.55	572.69	ppm	±	130.32
Manganeso	176.85	ppm	±	45.22	85.12	ppm	±	21.85
Cobre	39.97	ppm	±	7.76	93.33	ppm	±	18.46
Níquel		-- -- --			119.93	ppm	±	27.87
Molibdeno		15.6 ppm				15.4 ppm		
Plomo	33.07	ppm	±	6.75	38.57	ppm	±	7.91
Cromo	66.15	ppm	±	17.89	16.80	ppm	±	4.52
Cadmio		1.2 ppm				2.0 ppm		

No obstante en algunos casos como *C. prolifera*/P. Colom-3 o *P. pavonia*/Tuent-1 y Tuent-2, si puede considerarse una diferencia significativa.

2.3. *Comentarios y Conclusiones.* La contaminación de las muestras en disolución puede causar problemas en el análisis de componentes muy minoritarios como Mo, Cd y Cr. Si no se respetan unas condiciones muy escrupulosas desde el principio en su manejo (pureza de reactivos, limpieza de todo el material, ...) y en su conservación (debe evitarse en lo posible su permanencia a la atmósfera) se obtienen resultados muy aleatorios y por tanto de escaso valor.

Tabla VI.— Resultados Posidonia oceánica.

	Verde/Tuent-1				Marrón/Tuent-1			
Potasio	14.29	%	±	3.40	5.54	%	±	1.32
Calcio	7.63	%	±	1.27	25.10	%	±	4.18
Magnesio	3.26	%	±	0.55	4.44	%	±	1.24
Estroncio	0.060	%	±	0.014	0.283	%	±	0.064
Fósforo	0.389	%	±	0.067	0.213	%	±	0.037
Bario	0.24 %				< 0.24 %			
Hierro	0.125	%	±	0.023	0.590	%	±	0.107
Zinc	0.063	%	±	0.014	0.119	%	±	0.027
Manganeso	265.15	ppm	±	67.78	264.66	ppm	±	67.86
Cobre	99.28	ppm	±	19.54	95.22	ppm	±	19.00
Níquel	123.57	ppm	±	28.71	— 133.44	ppm	±	30.95
Molibdeno	13.5 ppm				31.3 ppm			
Plomo	56.46	ppm	±	11.56	120.52	ppm	±	24.97
Cromo	39.59	ppm	±	10.77	21.39	ppm	±	5.97
Cadmio	2.6 ppm				1.9 ppm			

La producción vegetal parece no deberse sólo a las disponibilidades de elementos asimilables en el suelo, sino primordialmente a otros factores de tipo ambiental; aunque niveles más elevados de elementos en forma asimilable ocasionan mayor conc. de éstos en el alga (dentro de unos límites) ya que se encuentran distintas concentraciones para cada metal según la procedencia, en zonas alejadas de una especie.

Tabla VII.— Resultados *Caulerpa prolifera*.

Porto Colom-1					Porto Colom-2				
Potasio	6.60	%	±	1.57	6.17	%	±	1.47	
Calcio	3.80	%	±	0.63	3.65	%	±	0.61	
Magnesio	3.48	%	±	0.58	2.91	%	±	0.49	
Estroncio	480.38	ppm	±	108.68	517.53	%	±	117.11	
Fósforo	1.36	%	±	0.24	1.20	%	±	0.21	
Bario									
Hierro	0.344	%	±	0.062	0.495	%	±	0.090	
Zinc	626.57	ppm	±	142.64	400.42	ppm	±	91.16	
Manganeso	179.40	ppm	±	46.04	244.88	ppm	±	62.41	
Cobre	60.60	ppm	±	12.08	61.08	ppm	±	11.92	
Níquel	73.43	ppm	+	17.36	— 72.72	ppm	±	16.83	
Molibdeno	18.9 ppm				20.5 ppm				
Plomo	48.98	ppm	±	9.81	53.93	ppm	±	11.22	
Cromo	9.51	ppm	±	2.26	21.18	ppm	±	5.61	
Cadmio	4.6 ppm				6.0 ppm				
Porto Colom-3					Pto. Pollense-1				
Potasio	4.54	%	±	1.08	4.86	%	±	1.16	
Calcio	2.33	%	±	0.39	4.98	%	±	0.83	
Magnesio	3.28	%	±	0.55	3.10	%	±	0.52	
Estroncio	404.63	ppm	±	91.58	487.11	ppm	±	110.39	
Fósforo	0.70	%	±	0.12	0.45	%	±	0.08	
Bario									
< 0.24 %					< 0.23 %				
Hierro	0.137	%	±	0.025	0.270	%	±	0.049	
Zinc	279.03	ppm	±	63.64	418.57	ppm	±	95.33	
Manganeso	64.79	ppm	±	16.48	115.00	ppm	±	29.60	
Cobre	33.35	ppm	±	6.67	121.88	ppm	±	24.08	
Níquel	73.43	ppm	+	17.36	— 72.72	ppm	±	16.83	
Molibdeno	10.9 ppm				10.6 ppm				
Plomo	20.83	ppm	±	4.12	47.47	ppm	±	10.04	
Cromo	3.30	ppm	±	0.92	24.48	ppm	±	6.52	
Cadmio	2.5 ppm				2.8 ppm				

Por último, si se comparan los resultados con los niveles medios en alimentos habituales parecidos, como verduras —lechuga, col o frutas frescas, resultan, con las únicas excepciones del fósforo (notablemente inferior) y potasio (semejante) valores muchísimo más altos; principalmente en oligoelementos. Estas elevadas cifras tal vez puedan atribuirse a la propiedad intercambiadora de iones del ácido alginico.

Tabla VIII.— Resultados Ulva lactuca.

	Cala D'Or-1				Port Sóller-1			
Potasio	12.48	%	±	2.97	6.53	%	±	1.56
Calcio	5.33	%	±	0.89	4.89	%	±	0.81
Magnesio	14.49	%	±	2.43	9.36	%	±	1.57
Estroncio	282.01	ppm	±	63.72	430.29	ppm	±	97.56
Fósforo	0.933	%	±	0.161	0.302	%	±	0.052
<hr/>								
Bario	< 0.24 %				— — —			
<hr/>								
Hierro	0.091	%	±	0.016	0.153	%	±	0.028
Zinc	222.34	ppm	±	50.60	428.50	ppm	±	97.56
Manganeso	87.11	ppm	±	22.49	97.53	ppm	±	25.03
Cobre	53.86	ppm	±	10.50	77.66	ppm	±	15.40
Níquel	66.34	ppm	±	15.37	90.63	ppm	±	21.18
Molibdeno	3.3 ppm				11.7 ppm			
<hr/>								
Plomo	24.03	ppm	±	4.87	50.19	ppm	±	10.27
Cromo	10.05	ppm	±	2.62	11.30	ppm	±	2.89
Cadmio	1.7 ppm				2.3 ppm			

Tabla IX.— Resultados Padina pavonia.

	Alconseser-1				Tuent-1				Tuent-2			
Potasio	2.00	%	±	0.48	1.25	%	±	0.30	2.09	%	±	0.50
Calcio	25.13	%	±	4.18	22.72	%	±	3.78	27.67	%	±	4.60
Magnesio	3.59	%	±	0.60	1.48	%	±	0.25	2.09	%	±	0.35
Estroncio	0.614	%	±	0.139	0.601	%	±	0.136	0.787	%	±	0.180
Fósforo	720.39	ppm	±	124.56	439.98	ppm	±	76.11	354.60	ppm	±	61.32
Bario	— — —				< 0.08 %				— — —			
Hierro	0.034	%	±	0.006	0.306	%	±	0.055	0.072	%	±	0.013
Zinc	268.12	ppm	±	61.16	169.42	%	±	38.52	120.29	ppm	±	27.41
Manganeso	54.64	ppm	±	12.95	115.76	ppm	±	29.70	100.45	ppm	±	25.71
Cobre	28.35	ppm	±	5.62	58.32	ppm	±	11.45	24.48	ppm	±	4.80
Níquel	30.18	ppm	±	7.06	37.73	ppm	±	8.82	51.91	ppm	±	12.08
Molibdeno	2.0 ppm				1.7 ppm				2.2 ppm			
Plomo	28.65	ppm	±	5.94	39.12	ppm	±	8.20	24.06	ppm	±	4.96
Cromo	2.42	ppm	±	0.64	6.34	ppm	±	1.70	1.02	ppm	±	0.31
Cadmio	1.3 ppm				0.6 ppm				0.7 ppm			

BIBLIOGRAFIA

- (1) PEARSON, D. (1976). The Chemical Analysis of Foods, pp. 7-16. Churchill Livingston, London.
- (2) COMITE PARA EL ESTUDIO DE TECNICAS ANALITICAS DE DIAGNOSTICO FOLIAR (1969). Anal. de Edaf. y Agrob., 28, 422.
- (3) MEITES, L. (1963). Handbook of Analytical Chemistry, pp. 13-60. McGraw-Hill Co., Nueva York.
- (4) COMITE PARA EL ESTUDIO DE TECNICAS ANALITICAS DE DIAGNOSTICO FOLIAR. (1969). Anal. de Edaf. y Agrob., 28, 419.

PROCESOS DE QUIMILUMINISCENCIA EN AGUAS MARINAS (I). ESTUDIO DE LOS PECES ANGLER, ARGILOPELACUS Y TRINITARIA DE MAR. MIMETIZACION DE SUS ESTRUCTURAS QUIMICAS Y PROPIEDADES

Fernando Paredes Salido y M.^a Teresa Fernández del Barrio.

Laboratorio de Química.

Centro Asociado de la UNED. Cádiz.

RESUMEN

La importancia de los 1,2-dioxetanos y, por consiguiente, la determinación de la síntesis para estos compuestos, toma un especial interés al demostrarse su participación en los procesos quimiluminiscentes desarrollados hasta la fecha.

En el presente trabajo se estudian las reacciones del ciclohexilidenciclohexano con agua oxigenada y dibromohidantoína, así como una nueva síntesis de 1,2-dioxetanos.

SUMMARY

The importance of 1,2-dioxetanes and the determination of its synthesis has a special interest for demonstrating its participation in chemiluminiscent process develops until nowadays.

In this article we study the reaction of cyclohexilidencyclohexane with H_2O_2 and dibrominehidantoine and a new synthesis of 1,2-dioxetanes.

INTRODUCCION

Uno de los factores que gobierna la vida en la Tierra, la luz, puede ser generada de dos formas: la primera, la que recibimos del sol, que se produce también en las lámparas de incandescencia fabricadas por el hombre (luz térmica) generada por un proceso de tipo térmico, o termonuclear en el caso del sol, basado en el cambio de energía calorífica en luminosa, con la consiguiente pérdida que ello implica. El otro tipo de luz a que hacemos referencia, es conocido co-

mo fuego frío o luz biológica, que consiste en la emisión de una radiación electromagnética de la materia viviente, que se contempla como una de las maravillas de la naturaleza y que ha fascinado e inspirado al hombre a través de la Historia (1).

En la vida animal es donde más abundan los casos de luz biológica, sobre todo en las especies que son de aguas saladas, y varían desde microorganismos a organismos vertebrados, siendo los peces los que poseen mayor capacidad de emisión de luz.

En los casos mencionados en los que un cierto tipo de organismos emiten luz se realiza con un fin determinado que suele ser siempre la supervivencia de la especie (2).

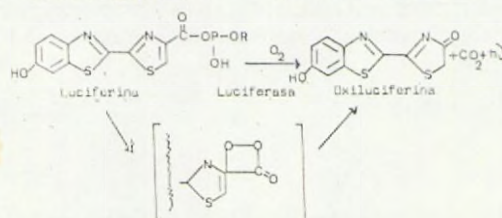
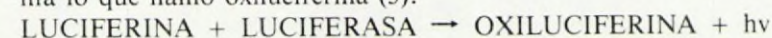
Otro de los usos de la luz biológica, es el de la caza. Cierta especie de peces, el conocido como Angler (género *Antennarioideos*), tiene localizado el centro de emisión de luz en una especie de tentáculo situado en la parte superior de la cabeza, justamente en el centro de los ojos. Cuando este animal siente deseos de alimentarse, hace brillar su farol natural y a él acuden animales inferiores que son devorados rápidamente y sin apenas resistencia.

De otra manera, este tipo de luz, es también usada como defensa natural frente a ciertos animales predadores mayores que el que la posee.

El pez Hacha de Plata (*Argilopelacus*) de un tamaño aproximado de 2 cm tiene los órganos de luz en las partes laterales de su cuerpo, y al activarse emite una intensa luminiscencia hacia adelante y difusos tonos hacia la parte trasera; es una especie de linterna que hace invisible al que la porta.

El trabajo fundamental sobre quimiluminiscencia fue efectuado por R. Du Bois en Francia a finales del Siglo XIX y después de diversos estudios en ciertas especies terrestres y marinas fue capaz de establecer que la luz biológica no era más que una transformación química. De los organismos extrajo un sustrato que llamó luciferina (del latín portador de luz) y una enzima que llamó luciferasa.

Mezclando los dos compuestos en presencia de oxígeno, pudo reproducir «in vitro» la radiación luminiscente natural de los organismos. La oxidación forma lo que llamó oxiluciferina (3).



Así, en la Trinitaria de Mar (*Renilla reniformis*), la luminiscencia está controlada por una red nerviosa, que por impulsos eléctricos o mecánicos hace que se vea mover una serie de puntos luminosos verdes sobre la superficie del animal. La estructura de la luciferina es fácilmente oxidable, por lo que el animal la convierte en sulfato de luciferina de estructura parecida.

MÉTODOS DE TRABAJO

La reacción para la formación de 1-bromo-1-hidroperoxibiciclohexano se ha realizado por el procedimiento usual de obtención de estos compuestos (3, 4). No obstante, esta reacción ha dado unos resultados anómalos para olefinas ciclohexilidenciclohexano, si se compara con los obtenidos con ciclopentilidenciclopentano (5).

El caso del ciclohexilidenciclohexano ha sido totalmente diferente. En primer lugar, la insolubilidad de la olefina a baja temperatura, aconsejó la utilización de tetrahidrofurano como disolvente, así como el aumento de la temperatura de reacción hasta la correspondiente a la mezcla agua-hielo, consiguiendo una temperatura en el matraz de reacción entre 0-5°C.

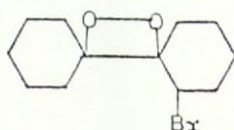
La adición de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina fue acompañada de desprendimiento de HBr casi desde el comienzo de la reacción.

Una vez consumido el alqueno y procesada la mezcla de reacción, se obtiene un residuo siruposo amarillento que por cromatografía dio tres fracciones.

La primera fracción de p.f. 50-55°C desprendía luz al calentar en solución de benceno o tolueno con una pequeña cantidad de 9,10-dibromoantraceno.

Esta fracción daba reacción de peróxidos positiva. El espectro de ¹HMR muestra una absorción completa de 1 y 2,5 δ y otra entre 4,2 y 4,4 δ. Esta absorción es característica de los protones H-C-Br, es decir, muy semejante a la observada en el compuesto 1,2', 6'-tribromodieciclohexano. La fragmentación del espectro de masas, señala la presencia de un ión molecular a m/e = 275, característico para un compuesto con un átomo de Br.

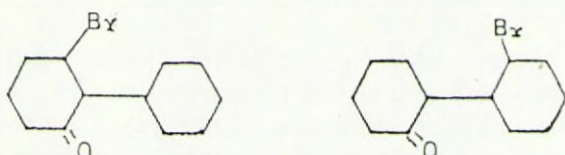
La determinación del peso molecular por crioscopia da un valor de 291, lo que está de acuerdo con una estructura compatible con C₁₂H₁₉O₂Br, que de acuerdo con el espectro de ¹HRMN puede corresponder a la estructura siguiente:



Confirma esta suposición el que la descomposición térmica suministra ciclohexanona y 2-bromociclohexano.

La fracción 3 no representa reacción de peróxido ni desprende luz al calentarla en solución de benceno o tolueno con una pequeña cantidad de 9,10-dibromoantraceno. El espectro IR muestra una absorción característica de grupo carbonilo y el espectro de ¹HRMN muestra dos absorciones, una característica de los compuestos biciclohexánicos entre 1 y 3 δ, y otra entre 4,15 y 4,35 δ, con una relación de áreas de 1:17 respectivamente, siendo la segunda señal característica de la absorción de un protón unido a un carbono que lleva un átomo de bromo.

Por otra parte, el espectro de masas muestra un ión molecular característico de una molécula con un átomo de bromo. Por último, los datos del análisis elemental corroboran las anteriores, corresponden a los de un compuesto de fórmula empírica $C_{12}H_{19}O_2Br$ con una estructura probable como la siguiente:

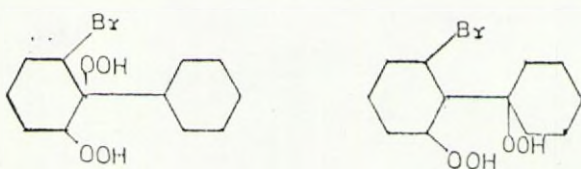


En lo que se refiere a la fracción 5ª obtenida por cromatografía en columna, eluyendo con mezclas de polaridad creciente de éter de petróleo-éter etílico.

Se presenta también en forma de un sólido blanco con punto de fusión definido 118-119° C, da la reacción de peróxidos y no desprende luz cuando se calienta con tolueno o benceno en presencia de pequeñas cantidades de 9,10-dicroboantraceno.

El espectro IR demuestra la presencia de grupos OH, ningún grupo cetónico y en el espectro 1H RMN muestra la presencia de protones unidos a carbono que lleva bromo así como una absorción de 8 δ que se asigna al protón del grupo hidroperóxido y que desaparece al cambiar con D_2O .

El espectro de masas muestra un pico molecular característico de una molécula con átomo de bromo (307-309). El análisis elemental corresponde a un compuesto de fórmula empírica $C_{12}H_{20}O_4Br$ cuya estructura podría corresponder a la representada por:



No obstante, la reacción en sí, hace de la estructura segunda la más probable, que coincide perfectamente con los datos del 1H RMN.

RESUMEN

Aparte de los procesos térmicos o termonucleares, existe un proceso de génesis de luz conocido como fuego frío o luz biológica, que consiste en la emisión

de una radiación electromagnética de la materia viviente. Otro de los usos de la luz biológica es el de la caza. Cierta especie de peces, el conocido como Angler (género *Antennariodeos*), tiene localizado el centro emisor de la luz en una especie de tentáculo situado en la parte superior de la cabeza, justamente en el centro de los ojos. Cuando este animal siente deseos de alimentarse, hace brillar su farol natural y a él acuden animales inferiores que son devorados rápidamente y sin apenas resistencia. De otra manera, ese tipo de luz, es también usada como defensa natural frente a ciertos animales predadores mayores que el que la posee. El pez hacha de plata (*Argilopelagus*), de un tamaño aproximado de 2 cm tiene los órganos de luz en las partes laterales de su cuerpo, y al activarse, emite una intensa luminiscencia hacia delante y difusos tonos hacia la parte trasera, es una especie de linterna que hace invisible al que la porta.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de emisión quimiluminiscente de las citadas especies. Así, en la Trinitaria de Mar la luminiscencia está controlada por una red nerviosa, que por impulsos eléctricos o mecánicos hace que se vea mover una serie de puntos luminosos verdes, sobre la superficie del animal. La estructura de la luciferina es fácilmente oxidable, por lo que el animal la convierte en un sulfato de luciferina de estructura parecida.

Hemos sintetizado 1,2-dioxetanos usando como base la olefina ciclohexilidenciclohexano al objeto de obtener las estructuras quimiluminiscentes mimetizando así en el laboratorio los procesos naturales.

En el caso del sustrato mencionado, la reacción transcurrió de forma diferente a la descrita en bibliografía para el ciclopentilidenciclopentano. En primer lugar, la insolubilidad de la olefina a baja temperatura, aconsejó la utilización de tetrahidrofurano como disolvente, así como el aumento de la temperatura de reacción hasta la correspondiente a la mezcla agua-hielo, consiguiendo una temperatura en el matraz de reacción entre 0-5°C. La adición de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, fue acompañada de desprendimiento de HBr casi desde el comienzo de la reacción.

Una vez consumido el alqueno y procesada la mezcla de reacción, se obtiene un residuo siruposo amarillento que por cromatografía dio tres fracciones. La primera fracción, de p.f. 50-55°C, desprendía luz al calentarla en solución de benceno o tolueno con una pequeña cantidad de 9,10-dibromoantraceno. Esta fracción daba reacción de peróxidos positiva. El espectro de ¹HRMN muestra una absorción compleja entre 1 y 2,5 δ, y otra entre 4,2 y 4,4 δ. Esta absorción es característica de los protones H-C-Br. La fragmentación del espectro de masas señala la presencia de un ión molecular a m/e = 275, característico para un compuesto con un átomo de bromo. La determinación del peso molecular por crioscopia da un valor de 291, lo que está de acuerdo con una estructura compatible con C₁₂H₁₉O₂Br, que de acuerdo con el espectro de ¹HRMN puede corresponder a la estructura de 1-bromo-13, 14-dioxadiespiro (5,0, 5,2) tetradecano. Así mismo, se aislaron el 1,2'-dihidroperoxi-6'-bromodieciclohexano y la cetona correspondiente.

Conseguido el producto quimiluminiscente mimetizando a la naturaleza, se procedió a su estudio espectroscópico y de descomposición cinética del mismo, apartado éste que se aborda en la comunicación (II).

BIBLIOGRAFIA

- 1.— W. Adam. J. Chem. Ed. 52, 138 (1975)
- 2.— H.H. Seliger y McElroy. «Light: Physical and biological Action». Academic Press., London (1965).
- 3.— E. White, F. McCapra y F.G. Field. J. Am. Chem. Soc. 85, 337 (1963).
- 4.— F. McCapra. Rev. London. 20 485 (1966).
- 5.— K.R. Kopecky y J.A. López Sastre. Can. J. Chem. 58, 2089 (1980).

PROCESOS DE QUIMILUMINISCENCIA EN AGUAS MARINAS (II). CINETICAS DE DESCOMPOSICION BIOLUMINISCENTES. PROCESOS QUE COMPORTAN PARTICIPACION DEL OXIGENO SINGLETE

Fernando Paredes Salido y M.^a Teresa Fernández del Barrio.

Laboratorio de Química.

Centro Asociado de la UNED. Cádiz.

RESUMEN

En el presente estudio, veremos el comportamiento cinético del proceso de la quimiluminiscencia producida por el dioxetano 1-bromo-13, 14-dioxadiespiro-(5,0,5,2)-tetradecano, estructura fruto de la mimetización en el laboratorio de ciertas especies marinas.

SUMMARY

In this article, we study the kinetics of chemiluminiscent process about by dioxetane 1-bromine-13, 14-dioxadiespiro-(5,0,5,2)-tetradecane whose estructura is consequence of the change in laboratory of some sea organism.

INTRODUCCION

Una vez obtenido el 1-bromo-13, 14-dioxadiespiro-(5,0,5,2)-tetradecano por tratamiento de la olefina ciclohexilidenciclohexano con 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, procesado el crudo de reacción por cromatografía en columna y recrystallizado el producto, se le practicaron medidas espectroscópicas, así como la determinación de su masa molecular por espectrometría de masas y crioscopia.

La descomposición térmica del mismo, genera inicialmente ciclohexanona y 2-bromociclohexanona, identificadas por cromatografía gaseosa.

ESPECTROS DE EMISION DEL COMPUESTO

Con objeto de conocer los máximos de emisión del producto quimiluminiscente, se han efectuado una serie de medidas de emisión de luz en disoluciones de tolueno solo y de tolueno y 9,10-dibromoantraceno, así como 9,10-difenil-antraceno.

Las tablas siguientes muestran los valores máximos de emisión. Los máximos encontrados cuando se hacen en presencia de estos aceptores, van a ser utilizados para el estudio de la cinética del producto.

TABLA 1

COMPUESTO	T/° C	λ_{\max} (nm)
42,2 mg sust. en 2 ml tolueno	75	502
0,1074 g sust. en 10 ml tolueno	65,4	452
0,1074 g sust. en 10 ml tolueno saturado de DBA	69,5	452
0,1044 g sust. en 25 ml disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M DBA/tolueno	79,5	450
0,1011 g en 25 ml disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M de DPA/tolueno	76,6	452

La propiedad del compuesto de emitir luz cuando se calienta en presencia de DBA o DPA, se ha utilizado para el estudio fluorimétrico de la descomposición del compuesto en diferentes condiciones.

CINETICAS DE DESCOMPOSICION EN TOLUENO SATURADO DE DBA.

Se efectuaron estudios de esta cinética a diferentes temperaturas obteniendo los resultados indicados en la tabla 2.

TABLA 2

TEMPERATURA (°C)	$K \cdot 10^3$ (seg ⁻¹)
65,5	1,52
70,0	3,42
71,5	2,89
73,5	3,76
77,5	5,26

Partiendo de la ecuación (1), se han efectuado estos análisis.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Efectuando el análisis de regresión para ajuste de la ecuación anterior, con los puntos obtenidos experimentalmente, se determina una $E_a = 23,209$ Kcal/mol.

En una segunda fase se utilizaron las mismas cantidades de sustancia variando las temperaturas obteniendo los valores reflejados en la tabla 3.

TABLA 3

TEMPERATURA (°C)	$K \cdot 10^2$ (seg ⁻¹)
63,2	0,14
68,7	0,23
70,6	0,24
72,6	0,33
81,2	0,73
83,1	1,52

Efectuado el análisis de regresión para ajuste de la ecuación (1), con los puntos obtenidos experimentalmente, se determina una $E_a = 26,785$ Kcal/mol.

CINETICA DE DESCOMPOSICION EN TOLUENO CON DISOLUCION $5 \cdot 10^{-3}$ M DE DBA

En la tabla 4 se recogen las cinéticas de descomposición del compuesto en disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M de DBA en tolueno. La concentración es de 0,1044 g en 25 ml de disolución y las temperaturas se especifican en la tabla..

TABLA 4

TEMPERATURA (°C)	$K \cdot 10^3$ (seg ⁻¹)
69,6	2,24
73,7	2,93
79,7	4,35
83,5	8,39
85,8	9,55

Se aprecia una cinética de primer orden y una vez efectuados los ajustes necesarios de la ecuación (1) se obtiene una $E_a = 22,570$ Kcal/mol.

CINETICAS DE DESCOMPOSICION DEL COMPUESTO EN SOLUCION $5 \cdot 10^{-3}$ M DE DPA EN TOLUENO

Se partió de 0,1011 g de producto en 25 ml de disolución a diferentes temperaturas obteniéndose los resultados que detalla la Tabla 5.

TABLA 5

TEMPERATURA (°C)	K. 10 ³ (seg ⁻¹)
76,6	2,41
81,7	5,05
82,4	6,72
89,4	14,18

En este caso se obtuvo un valor para la $E_a = 34,770$ Kcal/mol.

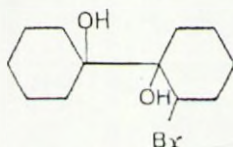
REDUCCION DEL COMPUESTO CON HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO

Se llevó al cabo de cierto tiempo, arrojando unos resultados que ponen de manifiesto que el producto obtenido, al cabo de unos días, se ha descompuesto en parte, lo que confirma su gran inestabilidad, aún conservado a -4° C.

La reacción de reducción llevada a cabo a baja temperatura con hidruro de litio y aluminio, arroja unos resultados que hacen pensar que el compuesto estudiado sea una mezcla de dos sustancias.

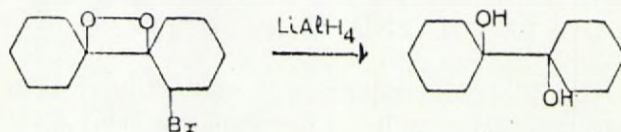
Los productos obtenidos por la reducción 1, 2 y 3 presentan una estructura muy similar entre ellos. De los datos físicos se deduce lo siguiente:

El producto 1 tiene un peso molecular de 277 deducido de su espectro de masas, que indica también la presencia de un átomo de bromo y de dos grupos hidroxílicos, teniendo por lo tanto una fórmula empírica $C_{12}H_{21}O_2Br$. El espectro de 1H RMN señala la presencia de un grupo H-C-Br, lo que da como estructura del producto 1 la del 1,1'-dihidroxi-2-bromobiciclohexano, que está de acuerdo con la estructura propuesta para el compuesto y da reacción positiva con tetraacetato de plomo.

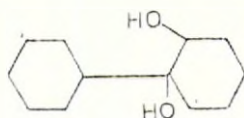


Sin embargo, juntamente con el producto 1 aparecen otros dos productos, 2 y 3 que también son compuestos dihidroxílicos, según se manifiesta en las fragmentaciones de sus espectros de masas.

El producto 2 coincide completamente con el producto 1,1'-dihidroxi-diciclohexano, lo que manifiesta la presencia del compuesto quimiluminiscente, que ha perdido el bromo, o bien la reducción simultánea del dioxetano con eliminación por efecto del hidruro de litio y aluminio según el esquema:



La presencia del compuesto 3 que también es un diol de peso molecular 198, igual que el producto 2 cuyas características corresponden con una estructura de 1,2-dihidroxiciclohexano, pero muy pequeñas cantidades que puede ser proveniente de una impureza.



BIBLIOGRAFIA

- 1.— M. DIAZ PEÑA y A. ROIG MUNTANER, Química-Física Alhambra (1976)
- 2.— F. PAREDES SALIDO: «La Quimiluminiscencia». Rev. Ibérica. Actualidad Científica. Año 63 n.º 270. pp. 326-330. Barcelona (1985).

PROCESOS DE QUIMILUMINISCENCIA EN AGUAS MARINAS (III). ESTUDIO DEL PEZ LATIA NERITOIDES Y DEL MOLUSCO CIPRIDINA HILGENDORFII. SINTESIS DE LAS ESTRUCTURAS DIOXETANICAS Y ESTUDIO DE LA BIOQUIMILUMINISCENCIA PRODUCIDA

Fernando Paredes Salido y M.^a Teresa Fernández del Barrio.

Laboratorio de Química.

Centro Asociado de la UNED. Cádiz.

RESUMEN

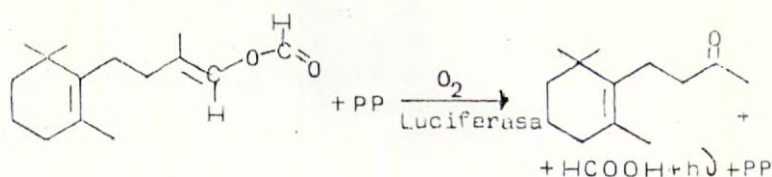
En el presente trabajo, estudiaremos los procesos quimiluminiscentes, sus intermedios, así como la reacción de ciclohexilidenciclohexano con acetato de mercurio y agua oxigenada.

SUMMARY

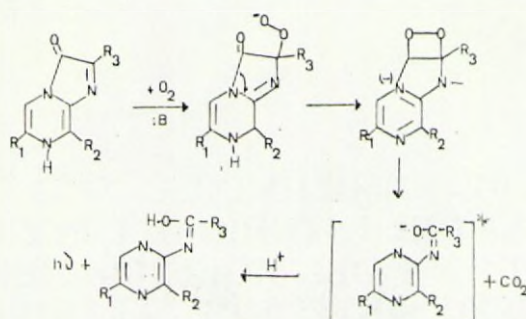
In this article we will study the chemiluminiscent process and their intermediates of the fish *Latia Neritoides* and the reaction of cyclohexilidencyclohexane with $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ and H_2O_2 .

INTRODUCCION

La *Latia Neritoides* es el único animal de agua dulce que es luminiscente. El esquema bioluminiscente, es más complicado, por la exigencia de otra proteína además de la luciferasa, necesaria para la producción de luz.



En la Cipridina Hilgendorffii, molusco existente en aguas japonesas (ostrocodos), el esquema de producción de luz sigue siendo el mismo de siempre (1).



ASPECTOS TEORICOS SOBRE LA EMISION DE LA LUZ.

Se define la quimiluminiscencia como la emisión de luz procedente de reacciones químicas a temperatura ambiente, en ausencia de llama. En una gran variedad de reacciones tanto inorgánicas como orgánicas, se emite luz y aunque la mayor parte son poco eficaces en su producción frente a las bioquímicas, el problema está siendo muy investigado en la actualidad. Esto es debido, además del interés teórico que lleva aparejado, al posible uso en la producción de luz.

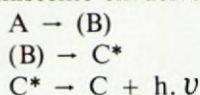
En un principio, un mol de reactivo, puede generar un mol de cuantos, es decir, un einstein. Se calcula que unos 500 g de sustrato, pueden generar 67000 lúmenes/hora luz, lo que es equivalente a una bombilla de 40 W, en funcionamiento continuo durante 6 días.

Como se ha indicado antes, la emisión de luz puede resultar de una incandescencia que es la conversión de energía de vibración en radiante y se da en todos los objetos a temperaturas superiores al cero absoluto; la luminiscencia es la emisión de una radiación electromagnética desde un estado electrónico excitado.

Así en la fluorescencia, la absorción de mayor longitud de onda de una molécula promueve un electrón desde el orbital antienlazante de menor energía, al primer estado excitado singlete (2).

La inversa de este proceso, al cabo de 10^{-6} a 10^{-9} seg. produce un fotón y la molécula vuelve a su estado fundamental. El proceso de la quimiluminiscencia es el mismo, pero la energía necesaria para la excitación electrónica se produce por una reacción química.

Una reacción quimiluminiscente envuelve tres pasos:



La primera ecuación representa la formación de un compuesto intermedio B cuya conversión a otro en un estado electrónico excitado C^* , está representada en la segunda ecuación. El tercer paso, es la emisión fluorescente que viene del producto excitado C^* al pasar al producto C, en su estado fundamental.

En toda esta serie de procesos, el rendimiento cuántico, es decir la eficiencia en la producción de luz, viene dada por el producto de los rendimientos de los procesos intermedios, por lo que este tipo de reacciones son muy poco eficaces.

El investigador químico está interesado en establecer la estructura del intermedio B, así como la identidad de la especie emisora y el mecanismo de excitación. Generalmente, la velocidad de reacción y el rendimiento cuántico varían con el tiempo en una reacción quimiluminiscente; de forma que la intensidad no estará relacionada con la cinética de una forma simple, pero si el rendimiento cuántico se puede mantener constante a través de una reacción, la intensidad de la luz emitida será proporcional a la velocidad de la misma y la baja en la emisión de luz será función de la desaparición de los reactivos envueltos en los procesos.

En una reacción quimiluminiscente hay tres cosas que llaman la atención del investigador: la estructura del compuesto intermedio, la identidad de la especie emisora y el mecanismo de excitación. Los productos resultantes pueden ser de dos tipos, dependiendo del spin del electrón, dando una fluorescencia o una quimiluminiscencia.

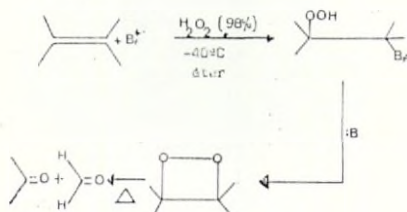
Las medidas las realizamos: a) Medida directa de la emisión luminosa de los compuestos excitantes, b) Transferencia de energía del producto excitado a aceptores aconsejables, seguido bien por medida de la luminiscencia de un aceptor quimiluminiscente o bien midiendo los productos de un aceptor reactivo que sufra, por ejemplo, una isomerización.

EL COMPUESTO INTERMEDIO

En general se ha postulado (3) que todos los procesos quimiluminiscentes originan un producto intermedio, cuya parte fundamental son los grupos 1,2-dioxetano (1), y peroxilactonas (2).



La primera síntesis de estos compuestos intermedios, 1,2-dioxetanos fue reseñada por K.R. Kopecky de la Universidad de Alberta en 1968, que encontró un auténtico compuesto estable obtenido por ciclación catalizada por base en un bromohidroperóxido (4).



Si la reacción se deja estar mucho tiempo, se obtienen una variedad de productos, entre ellos acetona y acetaldehído.

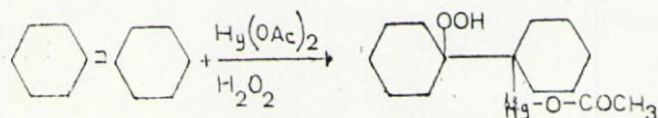
Sin embargo, analizando por cromatografía de gases estos dos productos aparecen con gran rendimiento, mostrándose como una reacción de formación de compuestos carbonílicos, pasando por el intermedio 1,2-dioxetano.

Las medidas de descomposición demostraron una cinética de primer orden siendo un producto relativamente estable, con una vida media de unas 6-7 horas a 36°C y 25 minutos a 66°C.

El otro tipo de intermedios a que se hacía referencia, las peroxilactonas, ha sido posible obtenerlas aunque no estén muy estudiadas (5) (6).

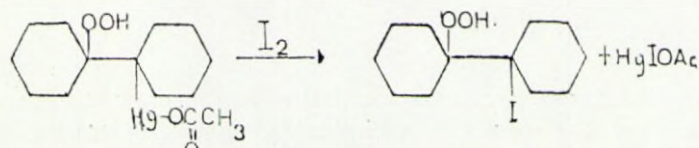
REACCION DE CICLOHEXILIDENCICLOHEXANO CON ACETATO DE MERCURIO Y AGUA OXIGENADA

El tratamiento de ciclohexilidenciclohexano con acetato de mercurio en presencia de ácido perclórico y con peróxido de hidrógeno, condujo a la aparición de una mezcla de productos diferentes. Esta mezcla fue separada por cromatografía en columna y los eluatos fueron analizados en busca de compuestos conteniendo mercurio y con reacción de peróxidos positiva. En suma se trataba de llevar a cabo la reacción de peroximercuración de ciclohexilidenciclohexano, según el siguiente esquema:

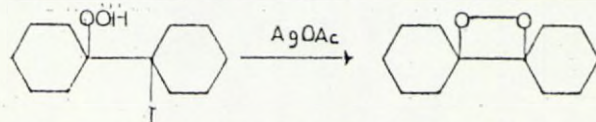


De todas las fracciones obtenidas, se tomaron en cuenta tres de ellas, que respondieron a las características de contener mercurio y dar positiva la reacción de peróxidos, productos I, II, III.

Estos tres productos fueron tratados con yodo, en solución de tetracloruro de carbono, con objeto de eliminar el mercurio:

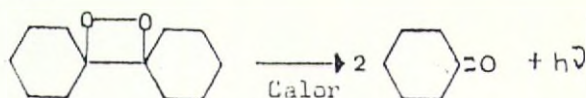


Después de eliminar el yodo residual con tiosulfato sódico, las mezclas de reacción, individualmente fueron tratadas con acetato de plata.



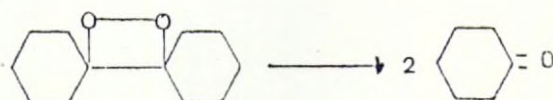
Llevada a cabo la eliminación del átomo de yodo, en las mezclas de reacción, se hicieron ensayos de quimiluminiscencia, por calentamiento de una pequeña fracción de las mismas con DBA en disolución de tolueno. De las tres

fracciones solamente las dos últimas dieron pruebas de quimiluminiscencia, y de los valores de los espectros de $^1\text{HRMN}$ de los mismos, el producto II fue rechazado. Por tanto el producto fue considerado como 3,3,4,4-diapentano-1,2-dioxetano, en base a su espectro $^1\text{HRMN}$ en el que puede apreciarse una única absorción a $1,34\ \delta$ y la característica de dar únicamente ciclohexanona por descomposición térmica.



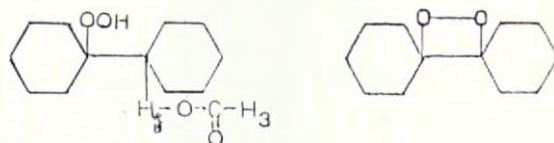
Estos productos se trataron con yodo en tetracloruro de carbono y una vez eliminado el exceso de yodo reaccionante con tiosulfato sódico, se hicieron reaccionar los productos obtenidos con acetato de plata. A todos los productos obtenidos en el tratamiento con la sal de plata, se les sometió a ensayos de quimiluminiscencia, dando positivos los procedentes de las fracciones II y III, se descarta pues la posibilidad de que el producto I sea el 1-Hidroperoxi-1-mercuroacetato de dicrohexilo, centrándose esta posibilidad en los productos II y III.

De la obtención del 1,2-dioxetano del ciclohexilidenciclohexano no cabe duda por su análisis físico, así como el hecho definitivo de que inyectado en un cromatógrafo de gases solo generase ciclohexanona como único producto detectable según la reacción:



Podemos pensar que el producto obtenido por esta reacción con la fracción II está algo impurificado con el dioxetano obtenido a partir del producto III.

Deducimos por consiguiente que la estructura del compuesto III es la de 1-hidroperoxi-1-mercuroacetato de dicrohexilo y la estructura del compuesto buscado es la del 1,2-dioxetano del ciclohexilidenciclohexano.



ESPECTRO DE EMISION

Con objeto de conocer los máximos de emisión del producto que presenta quimiluminiscencia, se han realizado una serie de medidas de emisión de luz en disolución de tolueno con 9,10-dibromoantraceno en una concentración de este soluto 5.10^{-3} Molar.

Valor máximo de $E = 26,5$ para una longitud de onda de 460 nm. Esto revela una cinética de primer orden.

BIBLIOGRAFIA

- 1.— F. McCapra, Accounts of Chemical Research, 9, 201 (1976).
- 2.— W. A. Pryor. «Free Radicals» McGraw-Hill Inc. (1966).
- 3.— F. McCapra. Chem. Commun. 155 (1968).
- 4.— K. R. Kopecky y C. Munford. Can. J. Chem. 47, 709 (1969).
- 5.— W. Adams y J.C. Lin J. Amer. Chem. Soc. 94, 2894 (1972).
- 6.— W. Adams y H.C. Steinmetzer. Angew. Chem. Int. Ed. 11, 540 (1972).

Se acabó de imprimir
la presente edición
en los talleres de
Imprenta «LA VOZ»
en San Fernando (Cádiz)
en Diciembre de 1987.

